

Kazunobu KATOH

09/767,952

Filed 1/24/01

Birch, Stewart, Kolasch +

Birch LLP

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

(703) 205-8000

3709-101P

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 3月17日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-081782

出 願 人

Applicant(s):

富士写真フイルム株式会社

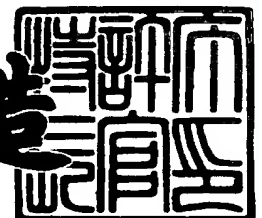


RECEIVED  
MAY 09 2001  
TC 1700

2000年 9月18日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3074839

【書類名】 特許願  
【整理番号】 879481F038  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 G03C 1/498  
【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 加藤 和信

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100101719

【住所又は居所】 東京都港区西新橋 1 丁目 4 番 1 0 号 野口特許事務所

【弁理士】

【氏名又は名称】 野口 恭弘

【連絡先】 0 3 - 3 5 1 9 - 7 7 8 8

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000- 17863

【出願日】 平成12年 1月24日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 081571

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9909596

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱現像画像形成方法、および熱現像画像記録材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有機銀塩、還元剤、および有機バインダーを含む銀供給層と該銀供給層とは異なる感光性ハロゲン化銀を含む感光性層とを支持体上に有し、さらに電子伝達剤を含有する熱現像画像記録材料を、画像露光の後、熱現像し、該感光性層の現像によって銀供給層に画像銀を生成する熱現像画像形成方法。

【請求項 2】 銀供給層には、感光性ハロゲン化銀を実質的に含まない請求項 1 記載の熱現像画像形成方法。

【請求項 3】 銀供給層にハロゲンプレカーサーを含有する請求項 1 又は 2 記載の熱現像画像形成方法。

【請求項 4】 感光性層が還元剤を含有する請求項 1 ないし 3 いずれか 1 項に記載の熱現像画像形成方法。

【請求項 5】 有機銀塩、還元剤、および有機バインダーを含み、実質的に感光性ハロゲン化銀を含まない銀供給層と、該銀供給層とは異なる層であって、感光性ハロゲン化銀を含む感光性層とを支持体上に有し、さらに電子伝達剤を含有することを特徴とする熱現像画像記録材料。

【請求項 6】 有機バインダーが水分散されたポリマーラテックスより形成されることを特徴とする請求項 5 記載の熱現像画像記録材料。

【請求項 7】 還元剤が水中に固体分散された微粒子であることを特徴とする請求項 6 の熱現像画像記録材料。

【請求項 8】 ハロゲンプレカーサーが水中に固体分散された微粒子であることを特徴とする請求項 6 ないし 7 いずれか 1 項に記載の熱現像画像記録材料。

【請求項 9】 電子伝達剤がヒドラジン誘導体、アルケン誘導体、イソオキサゾール誘導体、アセタール化合物よりなる群より選ばれた化合物であることを特徴とする請求項 5 ないし 8 いずれか 1 項に記載の熱現像画像記録材料。

【請求項 10】 電子伝達剤が、下記一般式で表されるヒドラジン誘導体であることを特徴とする請求項 5 ないし 9 いずれか 1 項に記載の熱現像画像記録材料。



ものであり、また、そのような画像を形成するのに適した画像記録材料に関するものである。

【 0 0 0 2 】

本技術の産業上の利用分野は、種々の分野が有り得る。印刷製版用フィルム、一般写真用フィルム、マイクロ写真用フィルム、医療用フィルムなどで、カメラ撮影、レーザー光による走査露光による画像記録材料に用いることができる。

【 0 0 0 3 】

【従来の技術】

有機銀塩を利用した熱現像画像記録材料による画像形成方法は、例えば、米国特許第3,152,904号、同3,457,075号、およびD. クロスタボーア(Klosterboer)による「熱によって処理される銀システム (Thermally Processed Silver Systems) A」 (イメージング・プロセッシーズ・アンド・マテリアルズ(Imaging Processes and Materials) Neblette 第8版、J. スタージ (Sturge)、V. ウォールワース (Walworth)、A. シェップ(Shepp) 編集、第9章、第279頁、1989年) に記載されている。このような感光材料は、還元可能な非感光性の銀源 (例えば有機銀塩)、触媒活性量の光触媒 (例えばハロゲン化銀)、および銀の還元剤を通常有機バインダーマトリックス中に分散した状態で含有している。感光材料は常温で安定であるが、露光後高温 (例えば、80℃以上) に加熱した場合に、還元可能な銀源 (酸化剤として機能する) と還元剤との間の酸化還元反応を通じて銀を生成する。この酸化還元反応は露光で発生した潜像の触媒作用によって促進される。露光領域中の還元可能な銀塩の反応によって生成した銀は黒色画像を提供し、これは非露光領域と対照をなし、画像の形成がなされる。

また、これらの感光材料は、通常有機バインダーの有機溶剤溶液を用いて、その中に有機銀塩とハロゲン化銀が分散され、有機溶媒に溶かした還元剤を添加されるのが一般的であった。また、ハロゲン化銀は、有機銀塩結晶の表面に接触して配置させることが画像形成上重要な要件であると認識されてきた。例えば、M. R. V. Sahyun , Thermally Developable Photographic Materials(TDPM) : A

Review of the State -of-the-Art in mechanistic Understanding, J. Imaging Sci. & Technology, 42, 23 (1998)に記載されている。

## 【 0 0 0 4 】

最近、特開平10-10669および同10-10670において、熱可塑性ポリマー樹脂の水分散物をバインダーとして、有機銀塩、ハロゲン化銀、および還元剤を含む熱現像感光材料が開示された。熱可塑性樹脂ラテックスの中に有機銀塩、ハロゲン化銀、還元剤が分散された感光性層と保護層よりなる画像形成材料が示されている。ここに開示されているところでは、予め感光性ハロゲン化銀を調製してから、そのハロゲン化銀粒子の存在下で有機酸銀の結晶を作成している。そこには明記されてはいないが、その有機銀塩作成方法の狙いは、有機銀塩結晶の中にハロゲン化銀結晶を取込み、有機銀塩とハロゲン化銀とが互いに近接した状態に調製するところにある。このような調製方法は、上記の有機溶剤を用いた系での共通に用いられてきた。このように、有機銀塩とハロゲン化銀は互いに密接に接触した状態で調製し、必然的に、同一層に塗布されてきた。

## 【 0 0 0 5 】

このような熱現像材料は画像形成層が $10\mu\text{m}$ ～ $30\mu\text{m}$ と、通常の湿式処理の銀塩写真感光材料に比べて極めて厚く、感光性ハロゲン化銀が有機酸銀粒子の中に希薄に存在するため、露光光路が長くなり光散乱・吸収の増加のため、感度の低下と解像力が低下するという問題があった。また、有機酸銀粒子と共存すると感光性ハロゲン化銀粒子がかぶり易くなるため、感光材料の保存安定性が悪いなどの問題があった。

## 【 0 0 0 6 】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、熱現像画像記録方法に関するものであり、特に高感度で、保存安定性に優れた熱現像画像記録材料を用いて、画像を形成する画像形成方法に関するものであり、また、そのような画像を形成するのに適した画像記録材料に関するものである。本発明は上記の従来技術の問題を解決することにある。

## 【 0 0 0 7 】

## 【課題を解決するための手段】

有機銀塩、還元剤、および有機バインダーを含む銀供給層と、該銀供給層とは異なる感光性ハロゲン化銀を含む感光性層とを支持体上に有し、さらに電子伝達

剤を含有する熱現像画像記録材料を、画像露光の後、熱現像し、該感光性層の現像によって銀供給層に画像銀を生成する画像形成方法によって解決できることを本発明者は見出した。

従来知られていたように、有機酸銀粒子とハロゲン化銀粒子は近接していないと有機酸銀の熱現像は起こらないが、本発明者は、本発明に記載した電子伝達剤を用いると、互いに別々の層にあっても、感光性ハロゲン化銀の感光とその現像をトリガーにして、別層にある有機酸銀を現像し画像を形成することができることを見出したものである。

#### 【0008】

本発明の課題は、また、有機銀塩、還元剤、および有機バインダーを含み、実質的に感光性ハロゲン化銀を含まない銀供給層と、該銀供給層とは異なる層であって、感光性ハロゲン化銀を含む感光性層とを支持体上に有し、さらに電子伝達剤を含有することを特徴とする熱現像画像記録材料によって達成された。

#### 【0009】

本発明の好ましい実施態様として、銀供給層には感光性ハロゲン化銀を実質的に含まない態様；銀供給層にはハロゲンプレカーサーを含有する態様；感光性層が還元剤を含有する態様；有機バインダーが水分散されたポリマーラテックスより形成される態様；還元剤が水中に固体分散された微粒子である態様；ハロゲンプレカーサーが水中に固体分散された微粒子である態様；電子伝達剤がヒドラジン誘導体、アルケン誘導体、イソオキサゾール誘導体、アセタール化合物を挙げることができる。

#### 【0010】

##### 【発明の実施の形態】

以下に本発明を詳細に説明する。

本発明の熱現像画像形成方法は、有機銀塩、還元剤、および有機バインダーを含む銀供給層と該銀供給層とは異なる感光性ハロゲン化銀を含む感光性層とを支持体上に有し、さらに電子伝達剤を含有する熱現像画像記録材料を用いて、画像露光の後、熱現像することにより、銀供給層に画像銀を形成するところに特徴を有する。これにより、高感度で、かつ保存性に優れた画像を生成することができ



る。

#### 【 0 0 1 1 】

本発明に用いることのできる有機銀塩は、光に対して比較的安定であるが、露光された光触媒（感光性ハロゲン化銀の潜像など）及び還元剤の存在下で、80℃或いはそれ以上に加熱された場合に銀画像を形成する銀塩である。有機銀塩は銀イオンを還元できる源を含む任意の有機物質であってよい。有機酸の銀塩、特に（炭素数が10～30、好ましくは15～28の）長鎖脂肪カルボン酸の銀塩が好ましい。配位子が4.0～10.0の範囲の錯安定定数を有する有機または無機銀塩の錯体も好ましい。銀供給物質は、好ましくは画像形成層の約5～70質量%を構成することができる。好ましい有機銀塩はカルボキシル基を有する有機化合物の銀塩を含む。これらの例は、脂肪族カルボン酸の銀塩および芳香族カルボン酸の銀塩を含むがこれらに限定されることはない。脂肪族カルボン酸の銀塩の好ましい例は、ベヘン酸銀、アラキジン酸銀、ステアリン酸銀、オレイン酸銀、ラウリン酸銀、カプロン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、マレイン酸銀、フマル酸銀、酒石酸銀、リノール酸銀、酪酸銀及び樟脳酸銀、これらの混合物などを含む。

#### 【 0 0 1 2 】

メルカプト基またはチオン基を含む化合物の銀塩及びこれらの誘導体を使用することもできる。これらの化合物の好ましい例としては、3-メルカプト-4-フェニル-1,2,4-トリアゾールの銀塩、2-メルカプトベンズイミダゾールの銀塩、2-メルカプト-5-アミノチアジアゾールの銀塩、2-（エチルグリコールアミド）ベンゾチアゾールの銀塩、S-アルキルチオグリコール酸（ここでアルキル基の炭素数は12～22である）の銀塩などのチオグリコール酸の銀塩、ジチオ酢酸の銀塩などのジチオカルボン酸の銀塩、チオアミドの銀塩、5-カルボキシル-1-メチル-2-フェニル-4-チオピリジンの銀塩、メルカプトトリアジンの銀塩、2-メルカプトベンズオキサゾールの銀塩、米国特許第4,123,274号に記載の銀塩、例えば3-アミノ-5-ベンジルチオ-1,2,4-チアゾールの銀塩などの1,2,4-メルカプトチアゾール誘導体の銀塩、米国特許第3,301,678号に記載の3-（3-カルボキシエチル）-4-メチル-4-チアゾリン-2-チオンの銀塩などのチオン化合物の銀塩を含む。さらに、イミノ基を含む化合物も使用することができる。これらの化合物の好ましい例と

しては、ベンゾトリアゾールの銀塩及びそれらの誘導体、例えばメチルベンゾトリアゾール銀などのベンゾトリアゾールの銀塩、5-クロロベンゾトリアゾール銀などのハロゲン置換ベンゾトリアゾールの銀塩、米国特許第4,220,709号に記載のような1,2,4-トリアゾールまたは1-H-テトラゾールの銀塩、イミダゾール及びイミダゾール誘導体の銀塩などを含む。例えば、米国特許第4,761,361号及び同第4,775,613号に記載のような種々の銀アセチリド化合物をも使用することもできる。

## 【 0 0 1 3 】

本発明に用いることができる有機銀塩の形状としては特に制限はなく、針状、鱗片状、塊状など種々の形状を用いることができる。特に好ましいのは、針状、および鱗片状である。針状結晶の場合、短軸 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $0.20\mu\text{m}$ 以下、長軸 $0.10\mu\text{m}$ 以上 $5.0\mu\text{m}$ 以下が好ましく、短軸 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $0.15\mu\text{m}$ 以下、長軸 $0.10\mu\text{m}$ 以上 $4.0\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。有機銀塩の粒子サイズ分布は単分散であることが好ましい。単分散とは短軸、長軸それぞれの長さの標準偏差を短軸、長軸それぞれで割った値の100分率が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。有機銀塩の形状の測定方法としては有機銀塩分散物の透過型電子顕微鏡像より求めることができる。単分散性を測定する別の方法として、有機銀塩の体積荷重平均直径の標準偏差を求める方法があり、体積荷重平均直径で割った値の100分率(変動係数)が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。測定方法としては例えば液中に分散した有機銀塩にレーザー光を照射し、その散乱光のゆらぎの時間変化にたいする自己相関関数を求めることにより得られた粒子サイズ(体積荷重平均直径)から求めることができる。

## 【 0 0 1 4 】

本発明に用いることのできる有機銀塩は、好ましくは脱塩をすることができる。脱塩を行う方法としては特に制限はなく公知の方法を用いることができるが、円心濾過、吸引濾過、限外濾過、凝集法によるフロック形成水洗等の公知の濾過方法を好ましく用いることができる。

## 【 0 0 1 5 】

本発明では、高S/Nで、粒子サイズが小さく、凝集のない有機銀塩固体分散物を得る目的で、画像形成媒体である有機銀塩を含み、かつ感光性銀塩を実質的に含まない水分散液を高速流に変換した後、圧力降下させる分散法を用いることが好ましい。

## 【 0 0 1 6 】

そして、このような工程を経た後に、感光性銀塩水溶液と混合して感光性画像形成媒体塗布液を製造する。このような塗布液を用いて熱現像感光材料を作製するとヘイズが低く、低カブリで高感度の熱現像感光材料が得られる。これに対し、高圧、高速流に変換して分散する時に、感光性銀塩を共存させると、カブリが上昇し、感度が著しく低下する。また、分散媒として水ではなく、有機溶剤を用いると、ヘイズが高くなり、カブリが上昇し、感度が低下しやすくなる。一方、感光性銀塩水溶液を混合する方法にかえて、分散液中の有機銀塩の一部を感光性銀塩に変換するコンバージョン法を用いると感度が低下する。

上記において、高圧、高速化に変換して分散される水分散液は、実質的に感光性銀塩を含まないものであり、その含水量は非感光性の有機銀塩に対して0.1モル%以下であり、積極的な感光性銀塩の添加は行わないものである。

## 【 0 0 1 7 】

本発明において、上記のような分散法を実施するのに用いられる固体分散装置およびその技術については、例えば『分散系レオロジーと分散化技術』（梶内俊夫、薄井洋基 著、1991、信山社出版（株）、p357～p403）、『化学工学の進歩第24集』（社団法人化学工学会東海支部編、1990、楨書店、p184～p185）、等に詳しいが、本発明での分散法は、少なくとも有機銀塩を含む水分散物を高圧ポンプ等で加圧して配管内に送入した後、配管内に設けられた細いスリットを通過させ、この後に分散液に急激な圧力低下を生じさせることにより微細な分散を行う方法である。

## 【 0 0 1 8 】

本発明が関連する高圧ホモジナイザーについては、一般には、(a)分散質が狭間隙を高圧、高速で通過する際に生じる『剪断力』、(b)分散質が高圧下から常圧に解放される際に生じる『キャピテーション力』、等の分散力によって微細な

粒子への分散が行われると考えられている。この種の分散装置としては、古くはゴーリンホモジナイザーが挙げられるが、この装置では高圧で送られた被分散液が円柱面上の狭い間隙で、高速流に変換され、その勢いで周囲の壁面に衝突し、その衝撃力で乳化・分散が行われる。使用圧力は一般には $100\sim 600\text{kg/cm}^2$ 、流速は数 $\text{m}\sim 30\text{m/秒}$ の範囲であり、分散効率を上げるために高流速部を鋸刃状にして衝突回数を増やすなどの工夫を施したものも考案されている。これに対して、近年更に高圧、高流速での分散が可能となる装置が開発されてきており、その代表例としてはマイクロフルイダイザー（マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション社）、ナノマイザー（特殊機化工業（株））などが挙げられる。

## 【 0 0 1 9 】

本発明に適した分散装置としては、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション社製マイクロフルイダイザーM-110S-EH（G10Zインターラクションチャンバー付き）、M-110Y（H10Zインターラクションチャンバー付き）、M-140K（G10Zインターラクションチャンバー付き）、HC-5000（L30ZまたはH230Zインターラクションチャンバー付き）、HC-8000（E230ZまたはL30Zインターラクションチャンバー付き）等が挙げられる。

## 【 0 0 2 0 】

これらの装置を用い、少なくとも有機銀塩を含む水分散液を高圧ポンプ等で加圧して配管内に送入した後、配管内に設けられた細いスリットを通過させることにより所望の圧力を印加し、この後に配管内の圧力を大気圧に急速に戻す等の方法で分散液に急激な圧力降下を生じさせることにより本発明に最適な有機銀塩分散物を得ることが可能である。

## 【 0 0 2 1 】

本発明の有機銀塩分散においては、流速、圧力降下時の差圧と処理回数の調節によって所望の粒子サイズに分散することが可能であるが、写真特性と粒子サイズの点から、流速が $200\text{m/秒}\sim 600\text{m/秒}$ 、圧力降下時の差圧が $900\sim 3000\text{kg/cm}^2$ の範囲が好ましく、流速が $300\text{m/秒}\sim 600\text{m/秒}$ 、圧力降下時の差圧が $1500\sim 3000\text{kg/c}$

$m^2$ の範囲であることが更に好ましい。分散処理回数は必要に応じて選択できるが、通常は1回～10回の処理回数を選ばれるが、生産性の点からは1回～3回程度の処理回数を選ばれる。高圧下でこのような水分散液を高温にすることは、分散性、写真特性の点から好ましくなく、90℃を越えるような高温では粒子サイズが大きくなりやすくなると共に、カブリが高くなる傾向がある。従って、本発明では前記の高圧、高流速に変換する前の工程もしくは、圧力降下させた後の工程、あるいはこれらの両工程に冷却工程を含み、このような水分散の温度が冷却工程により5～90℃の範囲に保たれていることが好ましく、更に好ましくは5～80℃の範囲、特に5～65℃の範囲に保たれていることが好ましい。特に、1500～3000kg/cm<sup>2</sup>の範囲における高圧下での分散時には前記の冷却工程を設置することが有効である。冷却器は、その所要熱交換量に応じて、二重管や二重管にスタチックミキサーを使用したもの、多管式熱交換器、蛇管式熱交換器等を適宜選択することができる。また、熱交換の効率を上げるために、使用圧力を考慮して、管の太さ、肉厚や材質など好適なものを選べばよい。冷却器に使用する冷媒は、熱交換量から、20℃の井水や冷凍機で処理した5～10℃の冷水、また必要に応じて-30℃のエチレングリコール/水等の冷媒を使用することもできる。

#### 【 0 0 2 2 】

本発明の分散操作では、水性溶媒可溶性分散剤（分散助剤）の存在下で有機銀塩を分散することが好ましい。分散助剤としては、例えば、ポリアクリル酸、アクリル酸の共重合体、マレイン酸共重合体、マレイン酸モノエステル共重合体、アクリロメチルプロパンスルホン酸共重合体などの合成アニオンポリマー、カルボキシメチルデンプン、カルボキシメチルセルロースなどの半合成アニオンポリマー、アルギン酸、ペクチン酸などのアニオン性ポリマー、特開平7-350753号に記載の化合物、あるいは公知のアニオン性、ノニオン性、カチオン性界面活性剤やその他のポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等の公知のポリマー、或いはゼラチン等の自然界に存在する高分子化合物を適宜選択して用いることができるが、ポリビニルアルコール類、水溶性のセルロース誘導体が特に好ましい。

## 【 0 0 2 3 】

分散助剤は、分散前に有機銀塩の粉末またはウェットケーキ状態の有機銀塩と混合し、スラリーとして分散機に送り込むのは一般的な方法であるが、予め有機銀塩と混ぜ合わせた状態で熱処理や溶媒による処理を施して有機銀塩粉末またはウェットケーキとしても良い。分散前後または分散中に適当なpH調整剤によりpHコントロールしても良い。

## 【 0 0 2 4 】

機械的に分散する以外にも、pHコントロールすることで溶媒中に粗分散し、その後、分散助剤の存在下でpHを変化させて微粒子化させても良い。このとき、粗分散に用いる溶媒として有機溶媒を使用しても良く、通常有機溶媒は微粒子化終了後除去される。

## 【 0 0 2 5 】

調製された分散物は、保存時の微粒子の沈降を抑える目的で攪拌しながら保存したり、親水性コロイドにより粘性の高い状態（例えば、ゼラチンを使用しゼリー状にした状態）で保存したりすることもできる。また、保存時の雑菌などの繁殖を防止する目的で防腐剤を添加することもできる。

## 【 0 0 2 6 】

本発明の有機銀塩は所望の量で使用できるが、銀量として $0.1 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$ が好ましく、さらに好ましくは $0.3 \sim 2.5 \text{ g/m}^2$ である。

## 【 0 0 2 7 】

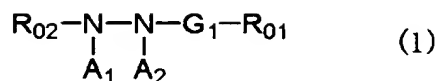
本発明の電子伝達剤について説明する。本発明の電子伝達剤は感光性層の現像による反応生成物との反応により、活性体を生成し、これによって銀供給層を現像可能にするものである。本発明に有用な電子伝達剤としては、ヒドラジン誘導体、アルケン誘導体、イソオキサゾール誘導体、アセタール化合物がある。

## 【 0 0 2 8 】

ヒドラジン誘導体としては、次の式（1）で示される化合物が好ましい。

## 【 0 0 2 9 】

## 【化 3】



## 【0030】

式中、 $R_{02}$ は脂肪族基または芳香族基を表し、 $R_{01}$ は水素原子、アルキル基、アリール基、不飽和ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、またはヒドラジノ基を表し、 $G_1$ は  $-CO-$ 基、 $-SO_2-$ 基、 $-SO-$ 基、 $-P(O)-$ 、 $-R_{03}P(O)-$ 、 $-COCO-$ 基、チオカルボニル基、又はイミノメチレン基を表し、 $A_1$ 、 $A_2$ は水素原子、置換もしくは無置換のアルキルスルホニル基を表す。 $R_{03}$ は  $R_{01}$ に定義した基と同じ範囲内より選ばれ、 $R_{01}$ と異なってもよい。

## 【0031】

一般式(1)において $R_{02}$ で表わされる脂肪族基とは、好ましくは炭素数1～30の置換もしくは無置換の、直鎖、分岐または環状のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基である。

$R_{02}$ で表わされる芳香族基とは単環もしくは縮合環のアリール基で、例えばベンゼン環、ナフタレン環が挙げられる。 $R_{02}$ で表わされるヘテロ環基とは、単環または縮合環の、飽和もしくは不飽和の、芳香族または非芳香族のヘテロ環基で、例えば、ピリジン環、ピリミジン環、イミダゾール環、ピラゾール環、キノリン環、イソキノリン環、ベンズイミダゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、ピペリジン環、トリアジン環、モルホリン環、ピペリジン環、ピペラジン環等が挙げられる。 $R_{02}$ は任意の置換基で置換されていてもよい。

## 【0032】

$R_{02}$ として好ましいものはアリール基、アルキル基、または芳香族ヘテロ環基であり、さらに好ましくは、置換もしくは無置換のフェニル基、炭素数1～3の置換アルキル基、または芳香族ヘテロ環基である。

## 【0033】

$R_{02}$ が炭素数1～3の置換アルキル基を表す時、 $R_{02}$ はより好ましくは置換メチル基であり、さらには二置換メチル基もしくは三置換メチル基が好ましい。 $R_{02}$ が置換メチル基を表す時、好ましい具体例としては、*t*-ブチル基、ジシアノ

メチル基、ジシアノフェニルメチル基、トリフェニルメチル基(トリチル基)、ジフェニルメチル基、メトキシカルボニルジフェニルメチル基、シアノジフェニルメチル基、メチルチオジフェニルメチル基、シクロプロピルジフェニルメチル基などが挙げられるが、中でもトリチル基が最も好ましい。

$R_{02}$ が芳香族ヘテロ環基を表す時、好ましいヘテロ環としてピリジン環、キノリン環、ピリミジン環、トリアジン環、ベンゾチアゾール環、ベンズイミダゾール環、チオフェン環等が挙げられる。

一般式(1)に於いて $R_{02}$ は、最も好ましくは置換もしくは無置換のフェニル基である。

#### 【0034】

一般式(1)において $R_{01}$ は水素原子またはブロック基を表すが、ブロック基とは具体的に脂肪族基(具体的にはアルキル基、アルケニル基、アルキニル基)、芳香族基(単環もしくは縮合環のアリール基)、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、置換もしくは無置換のアミノ基またはヒドラジノ基を表す。

#### 【0035】

$R_{01}$ として好ましくは、アルキル基(炭素数1~10の置換もしくは無置換のアルキル基で、例えばメチル基、エチル基、トリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、2-カルボキシテトラフルオロエチル基、ピリジニオメチル基、ジフルオロメトキシメチル基、ジフルオロカルボキシメチル基、ヒドロキシメチル基、ベンゼンスルホンアミドメチル基、トリフルオロアセチルメチル基、ジメチルアミノメチル基、フェニルスルホニルメチル基、*o*-ヒドロキシベンジル基、メトキシメチル基、フェノキシメチル基、4-エチルフェノキシメチル基、フェニルチオメチル基、*t*-ブチル基、ジシアノメチル基、ジフェニルメチル基、トリフェニルメチル基、メトキシカルボニルジフェニルメチル基、シアノジフェニルメチル基、メチルチオジフェニルメチル基等)、アルケニル基(炭素数1から10のアルケニル基で、例えばビニル基、2-エトキシカルボニルビニル基、2-トリフルオロ-2-メトキシカルボニルビニル基、2,2-ジシアノビニル基、2-シアノ-2-メトキシカルボニルビニル基等)、アリール基(単環もしくは縮合環のアリール基で、ベンゼン環を含むものが特に好ましく、例えばフェニル



基、パーフルオロフェニル基、3, 5-ジクロロフェニル基、2-メタンスルホンアミドフェニル基、2-カルバモイルフェニル基、4, 5-ジシアノフェニル基、2-ヒドロキシメチルフェニル基、2, 6-ジクロロ-4-シアノフェニル基、2-クロロ-5-オクチルスルファモイルフェニル基)、ヘテロ環基(少なくとも1つの窒素、酸素、および硫黄原子を含む5~6員の、飽和もしくは不飽和の、単環もしくは縮合環のヘテロ環基で、例えばモルホリノ基、ピペリジノ基(N-置換)、イミダゾリル基、インダゾリル基、ピラゾリル基、トリアゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、テトラゾリル基、ピリジル基、ピリジニオ基、キノリニオ基、キノリル基、ヒダントイル基、イミダゾリジニル基等)、アルコキシ基(炭素数1~8のアルコキシ基が好ましく、例えばメトキシ基、2-ヒドロキシエトキシ基、ベンジルオキシ基、t-ブトキシ基等)、アミノ基(無置換アミノ基、及び炭素数1~10のアルキルアミノ基、アリールアミノ基、または飽和もしくは不飽和のヘテロ環アミノ基(4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環アミノ基を含む)が好ましく、例えば2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イルアミノ基、プロピルアミノ基、2-ヒドロキシエチルアミノ基、アニリノ基、o-ヒドロキシアニリノ基、5-ベンゾトリアゾリルアミノ基、N-ベンジル-3-ピリジニオアミノ基等)である。 $R_{01}$ で表される基は任意の置換基で置換されていてもよい。

#### 【0036】

$R_{01}$ で表わされる基のうち好ましいものは、 $R_{02}$ がフェニル基ないしは芳香族ヘテロ環基を表し、かつ $G_1$ が-CO-基の場合には、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、またはヘテロ環基であり、さらに好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基であり、最も好ましくは水素原子またはアルキル基である。ここで $R_{01}$ がアルキル基を表す時、その置換基としてはハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヒドロキシ基、スルホンアミド基、アミノ基、アシルアミノ基、カルボキシ基が特に好ましい。

$R_{02}$ が置換メチル基を表し、かつ $G_1$ が-CO-基の場合には、 $R_{01}$ は好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アミノ基

(無置換アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基)であり、さらに好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基である。

$G_1$  が  $-COCO-$  基の場合には、 $R_{02}$ に関わらず、 $R_{01}$ はアルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基が好ましく、特に置換アミノ基、詳しくはアルキルアミノ基、アリールアミノ基、または飽和もしくは不飽和のヘテロ環アミノ基が好ましい。

また  $G_1$  が  $-SO_2-$  基の場合には、 $R_{02}$ に関わらず、 $R_{01}$ はアルキル基、アリール基または置換アミノ基が好ましい。

#### 【0037】

一般式(1)に於いて  $G_1$  は好ましくは  $-CO-$  基または  $-COCO-$  基であり、特に好ましくは  $-CO-$  基である。

#### 【0038】

一般式(1)に於いて  $A_1$ 、 $A_2$  は水素原子、炭素数20以下のアルキルまたはアリールスルホニル基(好ましくはフェニルスルホニル基、又はハメットの置換基定数の和が-0.5以上となるように置換されたフェニルスルホニル基)、炭素数20以下のアシル基(好ましくはベンゾイル基、又はハメットの置換基定数の和が-0.5以上となるように置換されたベンゾイル基、あるいは直鎖、分岐、又は環状の置換もしくは無置換の脂肪族アシル基である。

$A_1$ 、 $A_2$  としては水素原子が最も好ましい。

#### 【0039】

$R_{01}$  は脂肪族基、芳香族基、またはヘテロ環基を表す。 $R_{01}$  は特に好ましくはフェニル基、炭素数1~3の置換アルキル基、またはアルケニル基であり、これらのうちフェニル基および炭素数1~3の置換アルキル基については、その好ましい範囲は先に説明した  $R_{02}$  の好ましい範囲と同じである。 $R_{01}$  がアルケニル基の時、好ましくは  $R_{01}$  はビニル基であり、以下の置換基、即ち、シアノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、カルバモイル基等から選ばれる置換基を、1つないしは2つ有するビニル基が特に好ましい。具体的には、2,2-ジシアノビニル基、2-シアノ-2-メトキシカルボニ

ルビニル基、2-アセチル-2-エトキシカルボニルビニル基等が挙げられる。

【0040】

一般式(1)に於いて $R_{01}$ は $G_1-R_{01}$ の部分を残余分子から分裂させ、 $-G_1-R_{01}$ 部分の原子を含む環式構造を生成させる環化反応を生起するようなものであってもよく、また一般式(1)で表されるヒドラジン誘導体には、ハロゲン化銀に対して吸着する吸着性の基が組み込まれていてもよい。一般式(1)の $R_{01}$ または $R_{02}$ にはその中に、カプラー等の不動性写真用添加剤において常用されているバラスト基またはポリマーが組み込まれているものでもよく、また一般式(1)の $R_{01}$ または $R_{02}$ は、置換基としてヒドラジノ基を複数個含んでもよく、この時一般式(1)で表される化合物は、ヒドラジノ基に関しての多量体を表す。さらに一般式(1)の $R_{01}$ または $R_{02}$ は、その中にカチオン性基(具体的には、4級のアンモニオ基を含む基、または4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基等)、エチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基の繰り返し単位を含む基、(アルキル、アリール、またはヘテロ環)チオ基、あるいは塩基により解離しうる解離性基(カルボキシ基、スルホ基、アシルスルファモイル基、カルバモイルスルファモイル基等)が含まれていてもよい。これらの例としては、例えば特開昭63-29751号、米国特許第4,385,108号、同4,459,347号、特開昭59-195233号、同59-200231号、同59-201045号、同59-201046号、同59-201047号、同59-201048号、同59-201049号、特開昭61-170733号、同61-270744号、同62-948号、同63-234244号、同63-234245号、同63-234246号、特開平2-285344号、特開平1-100530号、特開昭64-86134号、特開平4-16938号、特開平5-197091号、WO95-32452号、WO95-32453号、特開平9-235264号、特開平9-235265号、特開平9-235266号、特開平9-235267号、特開平9-179229号、特開平7-234471号、特開平5-333466号、特開平6-19032号、特開平6-19031号、特開平5-45761号、米国特許4994365号、米国特許4988604号、特開平73-259240号、特開平7-561

0 号、特開平 7 - 2 4 4 3 4 8 号、独特許 4 0 0 6 0 3 2 号等に記載の化合物が挙げられる。

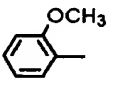
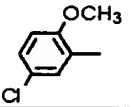
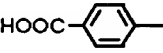
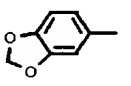
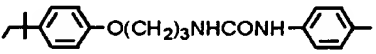
【 0 0 4 1 】

次に一般式 ( 1 ) で示される化合物の具体例を以下に示す。ただし、本発明は以下の化合物に限定されるものではない。

【 0 0 4 2 】

【化 4】

Y-NHNH-X

Y = \ X =	1	2	3	4	5
	1a	1b	1c	1d	1e
	2a	2b	2c	2d	2e
	3a	3b	3c	3d	3e
	4a	4b	4c	4d	4e
	5a	5b	5c	5d	5e

1: -CHO

2: -COCH<sub>2</sub>OH

3: -COCH<sub>2</sub>NHSO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>


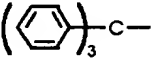
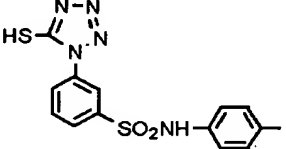
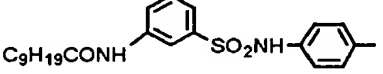
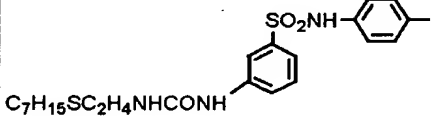
4: -COCH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

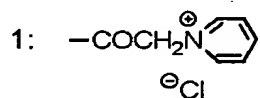
5: -CH=C(CN)COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

【 0 0 4 3 】

【化 5】

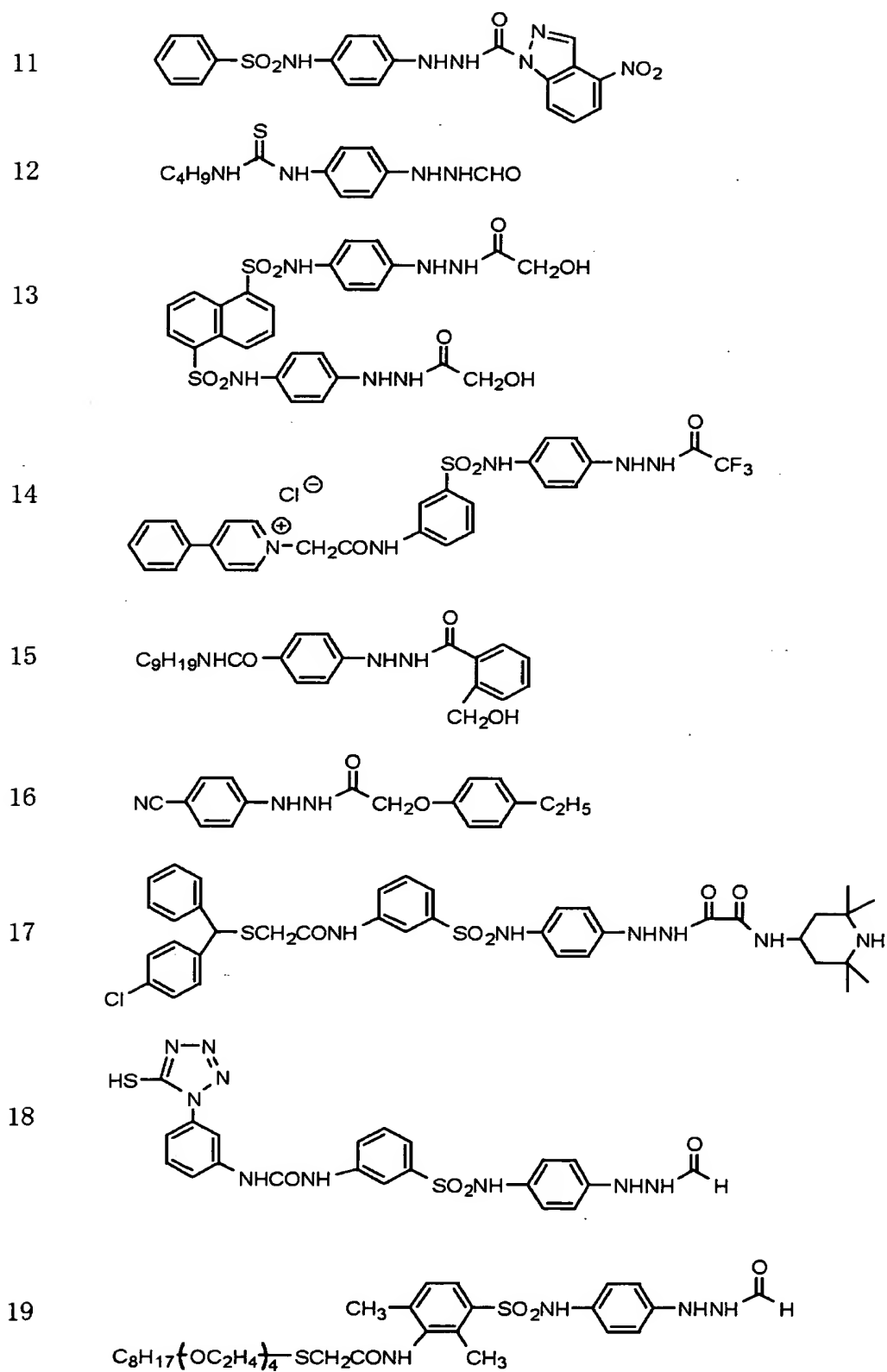
Y-NHNH-X

Y = \ X =	1	2	3	4	5
	6a	6b	6c	6d	6e
	7a	7b	7c	7d	7e
	8a	8b	8c	8d	8e
	9a	9b	9c	9d	9e
	10a	10b	10c	10d	10e



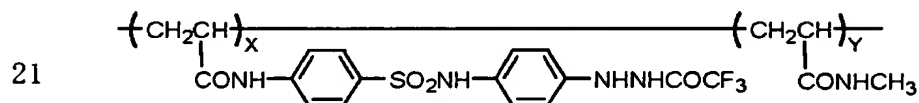
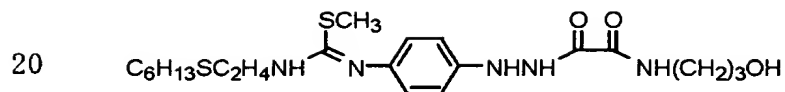
【 0 0 4 4 】

【化 6】

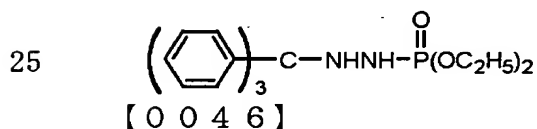
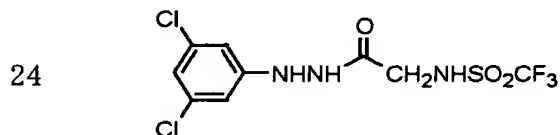
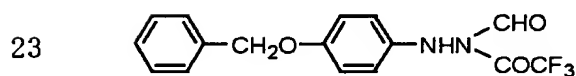
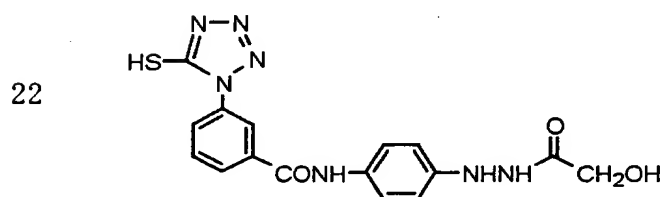


【0045】

【化 7】



X:Y = 3:97  
平均分子量10万



本発明に用いられるヒドラジン誘導体は、1種のみ用いても、2種以上を併用しても良い。また上記のもの他に、下記のヒドラジン誘導体も好ましく用いられる。（場合によっては組み合わせて用いることもできる。）本発明に用いられるヒドラジン誘導体はまた、下記の特許に記載された種々の方法により、合成することができる。

即ち、特開平10-10672号、特開平10-161270号、特開平10-62898号、特開平9-304870号、特開平9-304872号、特開平9-304871号、特開平10-31282号、米国特許5496695号、欧州特許741320A号に記載のすべてのヒドラジン誘導体。

## 【 0 0 4 7 】

本発明のヒドラジン系誘導体は、水または適当な有機溶媒、例えばアルコール類（メタノール、エタノール、プロパノール、フッ素化アルコール）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン）、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセルソルブなどに溶解して用いることができる。

また、既によく知られている乳化分散法によって、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製して用いることができる。あるいは固体分散法として知られている方法によって、ヒドラジン誘導体の粉末を水等の適当な溶媒中にボールミル、コロイドミル、あるいは超音波によって分散し用いることができる。

## 【 0 0 4 8 】

本発明のヒドラジン誘導体は、支持体に対して画像記録層側の該画像記録層あるいは他のどの層に添加してもよいが、該画像記録層あるいはそれに隣接する層に添加することが好ましい。

本発明のヒドラジン誘導体の添加量は銀 1 モルに対し  $1 \times 10^{-6} \sim 1$  モルが好ましく、 $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-1}$  モルがより好ましく、 $2 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-1}$  モルが最も好ましい。

## 【 0 0 4 9 】

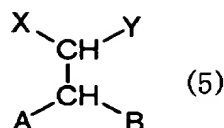
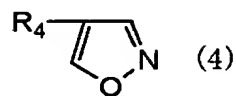
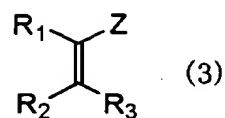
電子伝達剤として好ましい化合物の他の例は、下記一般式(3)～一般式(5)で表される置換アルケン誘導体、置換イソオキサゾール誘導体、および特定のアセタール化合物である。

以下に、一般式(3)、一般式(4)、および一般式(5)で表される化合物について説明する。

## 【 0 0 5 0 】



## 【化 8】



## 【0051】

一般式(3)に於いて $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ は、それぞれ独立に水素原子または置換基を表し、 $Z$ は電子吸引性基を表す。一般式(3)に於いて $R_1$ と $Z$ 、 $R_2$ と $R_3$ 、 $R_1$ と $R_2$ 、或いは $R_3$ と $Z$ は、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。一般式(4)に於いて $R_4$ は、置換基を表す。一般式(5)に於いて $X$ ,  $Y$ はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、 $A$ ,  $B$ はそれぞれ独立に、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アニリノ基、ヘテロ環オキシ基、ヘテロ環チオ基、またはヘテロ環アミノ基を表す。一般式(5)に於いて $X$ と $Y$ 、あるいは $A$ と $B$ は、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

## 【0052】

一般式(3)に於いて $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ が置換基を表す時、置換基の例としては、例えばハロゲン原子（フッ素原子、クロル原子、臭素原子、または沃素原子）、アルキル基（アラルキル基、シクロアルキル基、活性メチン基等を含む）、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基（N-置換の含窒素ヘテロ環基を含む）、4級化された窒素原子を含むヘテロ環基（例えばピリジニオ基）、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、カルボキシ基またはその塩、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、チオカルボニル基、スルホニルカルバモイル基、アシルカルバモイル基、スルファモイルカルバモイル基、カルバゾイル基、オキサリル基、オキサモイル基、シアノ基、チオカルバモイル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基（エチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基単位を繰り返し含む基を含む）、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、（アルコキシもしくはアリールオキシ）カルボニルオキシ基、カルバモイルオキシ基、スルホニルオキシ基、アミノ基、（アルキル、アリール、またはヘテロ環）アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミ

ド基、ウレイド基、チオウレイド基、イソチオウレイド基、イミド基、（アルコキシもしくはアリールオキシ）カルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、セミカルバジド基、チオセミカルバジド基、ヒドラジノ基、4 級のアンモニオ基、オキサモイルアミノ基、（アルキルもしくはアリール）スルホニルウレイド基、アシルウレイド基、アシルスルファモイルアミノ基、ニトロ基、メルカプト基、（アルキル、アリール、またはヘテロ環）チオ基、アシルチオ基、（アルキルまたはアリール）スルホニル基、（アルキルまたはアリール）スルフィニル基、スルホ基またはその塩、スルファモイル基、アシルスルファモイル基、スルホニルスルファモイル基またはその塩、ホスホリル基、リン酸アミドもしくはリン酸エステル構造を含む基、シリル基、スタニル基等が挙げられる。

これら置換基は、これら置換基でさらに置換されていてもよい。

#### 【 0 0 5 3 】

一般式(3)に於いてZで表される電子吸引性基とは、ハメットの置換基定数 $\sigma_p$ が正の値を取りうる置換基のことであり、具体的には、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、チオカルボニル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ニトロ基、ハロゲン原子、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルカンアミド基、スルホンアミド基、アシル基、ホルミル基、ホスホリル基、カルボキシ基、スルホ基（またはその塩）、ヘテロ環基、アルケニル基、アルキニル基、アシルオキシ基、アシルチオ基、スルホニルオキシ基、またはこれら電子吸引性基で置換されたアリール基等である。ここにヘテロ環基とは、芳香族もしくは非芳香族の、飽和もしくは不飽和のヘテロ環基で、例えばピリジル基、キノリル基、ピラジニル基、ベンゾトリアゾリル基、イミダゾリル基、ベンツイミダゾリル基、ヒダントイン-1-イル基、ウラゾール-1-イル基、スクシンイミド基、フタルイミド基等がその例として挙げられる。一般式(3)に於いてZで表される電子吸引性基は、さらに任意の置換基を有していてもよい。

#### 【 0 0 5 4 】

一般式(3)に於いてZで表される電子吸引性基として好ましくは、総炭素数0

から 30 の以下の基、即ち、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、チオカルボニル基、イミノ基、N 原子で置換したイミノ基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ニトロ基、パーフルオロアルキル基、アシル基、ホルミル基、ホスホリル基、アシルオキシ基、アシルチオ基、または任意の電子吸引性基で置換されたフェニル基等であり、さらに好ましくは、シアノ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、チオカルボニル基、イミノ基、N 原子で置換したイミノ基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、ホルミル基、ホスホリル基、トリフルオロメチル基、または任意の電子吸引性基で置換されたフェニル基等であり、特に好ましくはシアノ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、イミノ基、N 原子で置換したイミノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、またはホルミル基である。

## 【 0 0 5 5 】

一般式(3)に於いて  $R_1$  で表される置換基として好ましくは、総炭素数 0 から 30 の基で、具体的には上述の一般式(3)の Z で表される電子吸引性基と同義の基、およびアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、ウレイド基、アシルアミノ基、シリル基、または置換もしくは無置換のアリール基であり、さらに好ましくは上述の一般式(3)の Z で表される電子吸引性基と同義の基、置換もしくは無置換のアリール基、アルケニル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシ基、シリル基、またはアシルアミノ基であり、より好ましくは電子吸引性基、アリール基、アルケニル基、またはアシルアミノ基である。

$R_1$  が電子吸引性基を表す時、その好ましい範囲は Z で表される電子吸引性基の好ましい範囲と同じである。

## 【 0 0 5 6 】

一般式(3)に於いて  $R_2$  および  $R_3$  で表される置換基として好ましくは、上述の一般式(3)の Z で表される電子吸引性基と同義の基、アルキル基、ヒドロキシ基(またはその塩)、メルカプト基(またはその塩)、アルコキシ基、アリールオキシ

基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アニリノ基、ヘテロ環アミノ基、アシルアミノ基、置換もしくは無置換のフェニル基等である。 $R_2$ および $R_3$ はさらに好ましくは、どちらか一方が水素原子で、他方が置換基を表す時である。その置換基として好ましくは、アルキル基、ヒドロキシ基(またはその塩)、メルカプト基(またはその塩)、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アニリノ基、ヘテロ環アミノ基、アシルアミノ基(特にパーフルオロアルカンアミド基)、スルホンアミド基、置換もしくは無置換のフェニル基、またはヘテロ環基等であり、さらに好ましくはヒドロキシ基(またはその塩)、メルカプト基(またはその塩)、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アミノ基、またはヘテロ環基であり、特に好ましくはヒドロキシ基(またはその塩)、アルコキシ基、またはヘテロ環基である。

## 【0057】

一般式(3)に於いてZと $R_1$ 、或いはまた $R_2$ と $R_3$ とが環状構造を形成する場合もまた好ましい。この場合に形成される環状構造は、非芳香族の炭素環もしくは非芳香族のヘテロ環であり、好ましくは5員～7員の環状構造で、置換基を含めたその総炭素数は1～40、さらには3～35が好ましい。

## 【0058】

一般式(3)で表される化合物の中で、より好ましいものの1つは、Zがシアノ基、ホルミル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、イミノ基、またはカルバモイル基を表し、 $R_1$ が電子吸引性基を表し、 $R_2$ または $R_3$ のどちらか一方が水素原子で、他方がヒドロキシ基(またはその塩)、メルカプト基(またはその塩)、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アミノ基、またはヘテロ環基を表す化合物である。

さらにまた一般式(3)で表される化合物の中でより好ましいものの1つは、Zと $R_1$ とが連結して非芳香族の5員～7員の環状構造を形成していて、 $R_2$ または $R_3$ のどちらか一方が水素原子で、他方がヒドロキシ基(またはその塩)、メルカプト基(またはその塩)、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、

アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アミノ基、またはヘテロ環基を表す化合物である。

ここでZとR<sub>1</sub>とが形成する非芳香族の5員～7員の環状構造とは具体的に、インダン-1, 3-ジオン環、ピロリジン-2, 4-ジオン環、ピラゾリジン-3, 5-ジオン環、オキサゾリジン-2, 4-ジオン環、5-ピラズロン環、イミダゾリジン-2, 4-ジオン環、チアゾリジン-2, 4-ジオン環、オキサラン-2, 4-ジオン環、チオラン-2, 4-ジオン環、1, 3-ジオキサン-4, 6-ジオン環、シクロヘキサン-1, 3-ジオン環、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン-2, 4-ジオン環、シクロペンタン-1, 3-ジオン環、イソオキサゾリジン-3, 5-ジオン環、バルビツール酸環、2, 3-ジヒドロベンゾフラン-3-オン環、ピラゾロトリアゾール環（例えば7H-ピラゾロ[1, 5-b][1, 2, 4]トリアゾール, 7H-ピラゾロ[5, 1-c][1, 2, 4]トリアゾール, 7H-ピラゾロ[1, 5-a]ベンズイミダゾール等）、ピロロトリアゾール環（例えば5H-ピロロ[1, 2-b][1, 2, 4]トリアゾール, 5H-ピロロ[2, 1-c][1, 2, 4]トリアゾール等）、2-シクロペンテン-1, 3-ジオン環、2, 3-ジヒドロベンゾチオフェン-3-オン-1, 1-ジオキシド環、クロマン-2, 4-ジオン環、オキサゾリン-5-オン環等が挙げられ、中でもインダン-1, 3-ジオン環、ピロリジン-2, 4-ジオン環、ピラゾリジン-3, 5-ジオン環、5-ピラズロン環、バルビツール酸環、オキサゾリン-5-オン環等が好ましい。

#### 【0059】

一般式(4)に於いてR<sub>4</sub>で表される置換基の例としては、一般式(3)のR<sub>1</sub>～R<sub>3</sub>の置換基について説明したものと同一ものが挙げられる。

一般式(4)に於いてR<sub>4</sub>で表される置換基は、好ましくは電子吸引性基またはアリール基である。R<sub>4</sub>が電子吸引性基を表す時、好ましくは、総炭素数0～30の以下の基、即ち、シアノ基、ニトロ基、アシル基、ホルミル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、パーフルオロアルキル基、ホスホリル基、イミノ基、スルホンアミド基、またはヘテロ環基であり、さらに

シアノ基、アシル基、ホルミル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホンアミド基、ヘテロ環基が好ましい。

$R_4$  がアリール基を表す時、好ましくは総炭素数 0 ～ 3 0 の、置換もしくは無置換のフェニル基であり、置換基としては、一般式 (3) の  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  が置換基を表す時にその置換基として説明したものと同一ものが挙げられるが、電子吸引性基が好ましい。

#### 【 0 0 6 0 】

一般式 (5) に於いて X, Y で表される置換基としては、一般式 (3) の  $R_1 \sim R_3$  の置換基について説明したものと同一ものが挙げられる。X, Y で表される置換基は、好ましくは総炭素数 1 から 5 0 の、より好ましくは総炭素数 1 から 3 5 の基であり、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、イミノ基、N 原子で置換したイミノ基、チオカルボニル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ニトロ基、パーフルオロアルキル基、アシル基、ホルミル基、ホスホリル基、アシルアミノ基、アシルオキシ基、アシルチオ基、ヘテロ環基、アルキルチオ基、アルコキシ基、またはアリール基等が好ましい。より好ましくはシアノ基、ニトロ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アシル基、ホルミル基、アシルチオ基、アシルアミノ基、チオカルボニル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、イミノ基、N 原子で置換したイミノ基、ホスホリル基、トリフルオロメチル基、ヘテロ環基、または置換されたフェニル基等であり、特に好ましくはシアノ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、アシルチオ基、アシルアミノ基、チオカルボニル基、ホルミル基、イミノ基、N 原子で置換したイミノ基、ヘテロ環基、または任意の電子吸引性基で置換されたフェニル基等である。

#### 【 0 0 6 1 】

X と Y が、互いに結合して非芳香族の炭素環、または非芳香族のヘテロ環を形成している場合もまた好ましい。この時、形成される環は 5 員 ～ 7 員環が好ましく、具体的には一般式 (3) の Z と  $R_1$  とが互いに結合して形成しうる非芳香族の

5員～7員環の例と同じものが挙げられ、その好ましい範囲もまた同じである。これらの環はさらに置換基を有していても良く、その総炭素数は1～40、さらには1～35が好ましい。

## 【0062】

一般式(5)に於いてA、Bで表される基は、さらに置換基を有していてもよく、好ましくは総炭素数1から40の、より好ましくは総炭素数1から30の基である。

一般式(3)に於いてA、Bは、これらが互いに結合して環状構造を形成している場合がより好ましい。この時形成される環状構造は5員～7員環の非芳香族のヘテロ環が好ましく、その総炭素数は1～40、さらには3～30が好ましい。この場合に、A、Bが連結した例(—A—B—)を挙げれば、例えば—O—(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>—O—, —O—(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>—O—, —S—(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>—S—, —S—(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>—S—, —S—Ph—S—, —N(CH<sub>3</sub>)—(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>—O—, —O—(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>—S—, —N(CH<sub>3</sub>)—Ph—S—, —N(Ph)—(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>—S—等である。

## 【0063】

本発明の一般式(3)～一般式(5)で表される化合物は、ハロゲン化銀に対して吸着する吸着性の基が組み込まれていてもよい。カプラー等の不動性写真用添加剤において常用されているバラスト基またはポリマーが組み込まれているものでもよく、またカチオン性基(具体的には、4級のアンモニオ基を含む基、または4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基等)、エチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基の繰り返し単位を含む基、(アルキル、アリール、またはヘテロ環)チオ基、あるいは塩基により解離しうる解離性基(カルボキシ基、スルホ基、アシルスルファモイル基、カルバモイルスルファモイル基等)が含まれていてもよい。これらの基の例としては、例えば特開昭63-29751号、米国特許第4,385,108号、同4,459,347号、特開昭59-195233号、同59-200231号、同59-201045号、同59-201046号、同59-201047号、同59-201048号、同59-201049号、特開昭61-170733号、同61-270744号、同62-94

8号、同63-234244号、同63-234245号、同63-234246号、特開平2-285344号、特開平1-100530号、特開平7-234471号、特開平5-333466号、特開平6-19032号、特開平6-19031号、特開平5-45761号、米国特許4994365号、米国特許4988604号、特開平73-259240号、特開平7-5610号、特開平7-244348号、独特許4006032号等に記載の化合物が挙げられる。

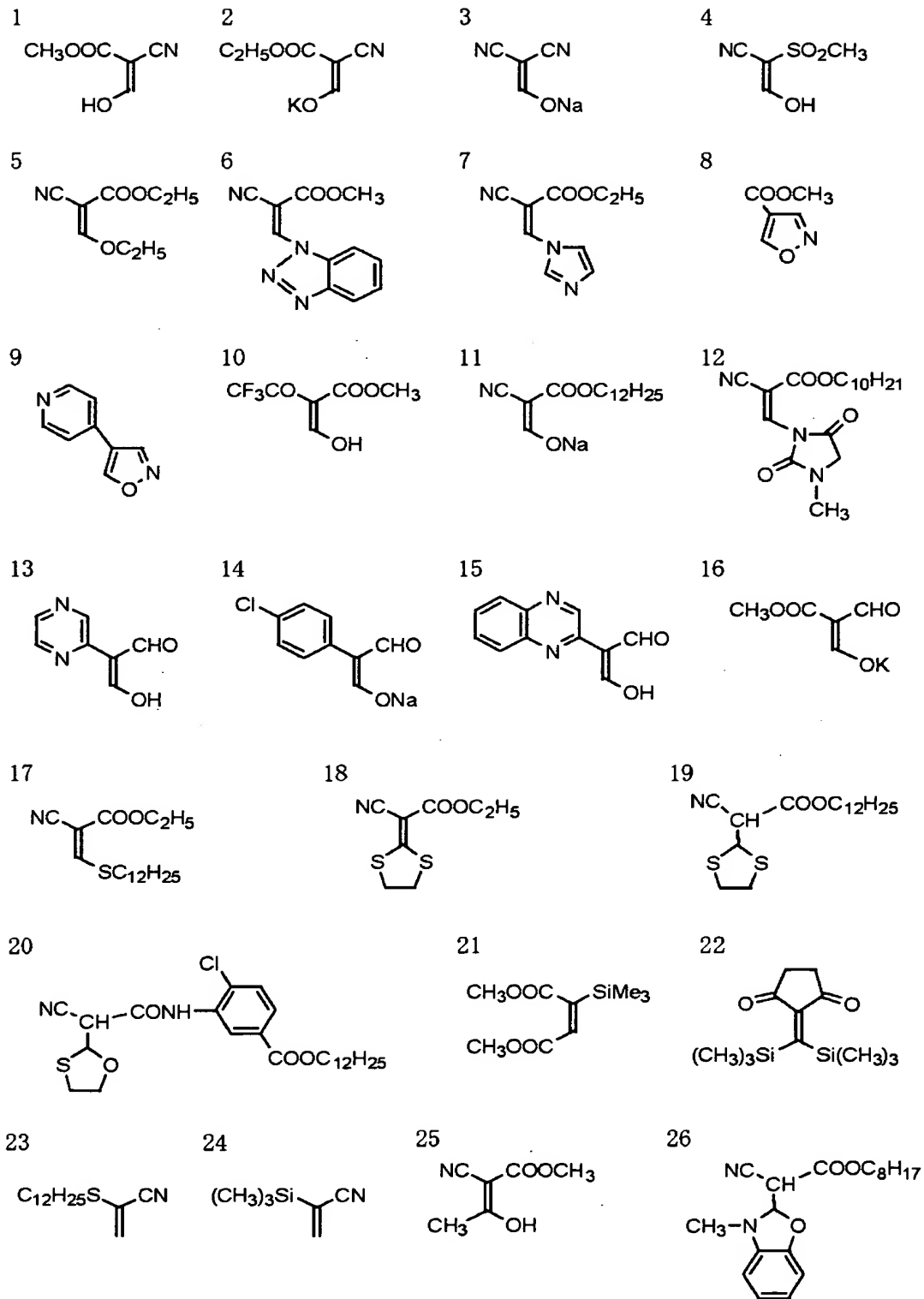
【0064】

次に本発明の一般式(3)～一般式(5)で表される化合物の具体例を以下に示す。ただし、本発明は以下の化合物に限定されるものではない。

【0065】



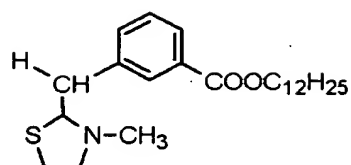
【化 9】



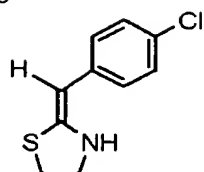
【0066】

【化 10】

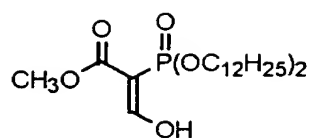
27



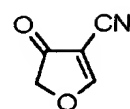
28



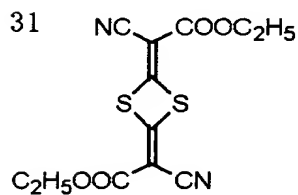
29



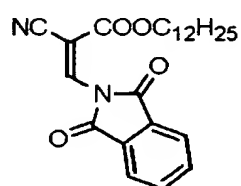
30



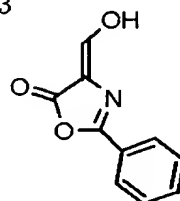
31



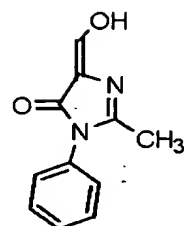
32



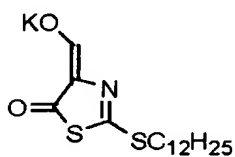
33



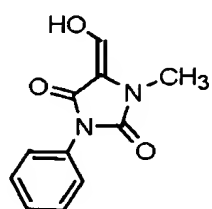
34



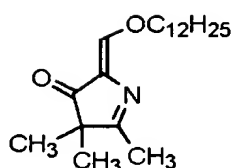
35



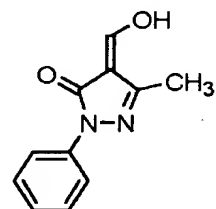
36



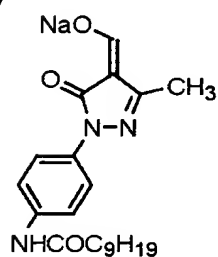
37



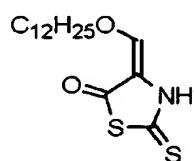
38



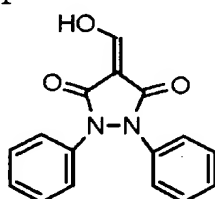
39



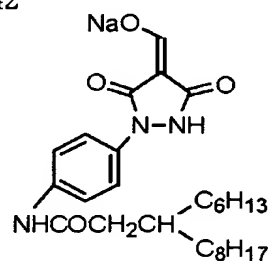
40



41



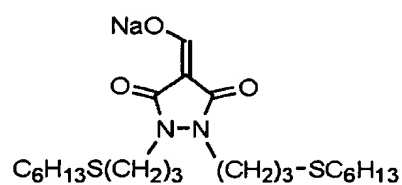
42



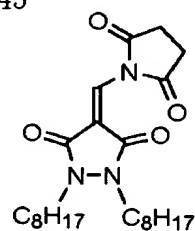
43



44



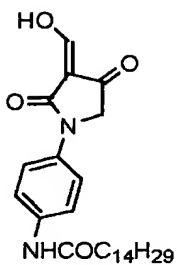
45



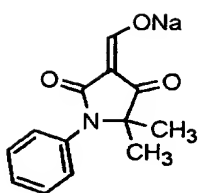
【0067】

【化 11】

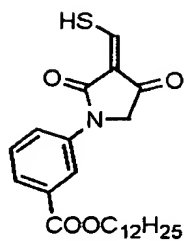
46



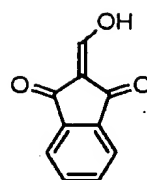
47



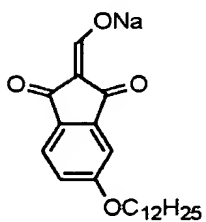
48



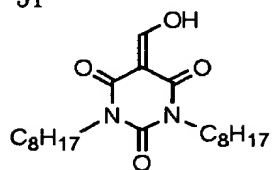
49



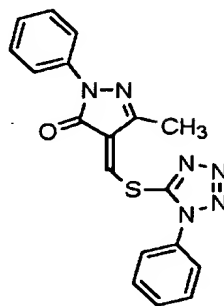
50



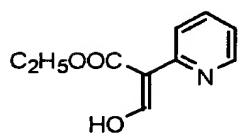
51



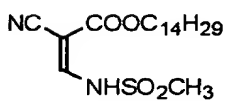
52



53



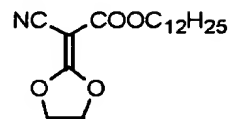
54



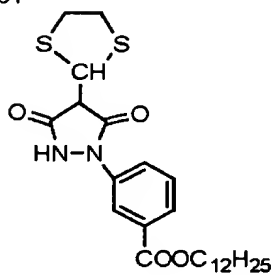
55



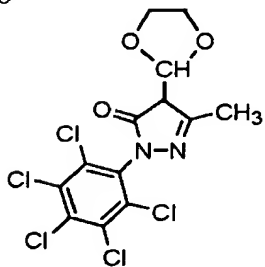
56



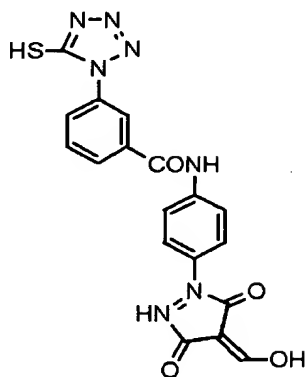
57



58



59



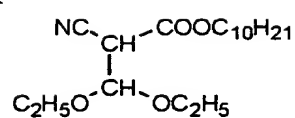
【0068】

【化 1 2】

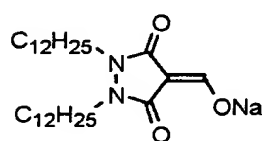
60



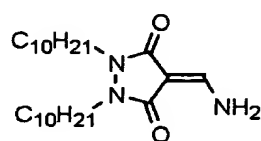
61



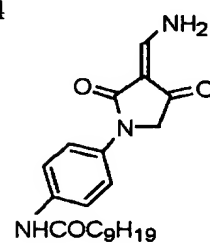
62



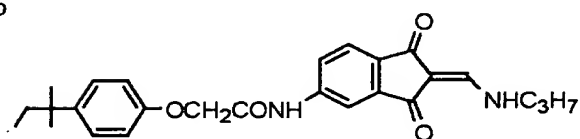
63



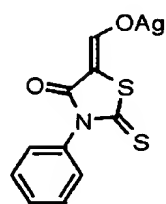
64



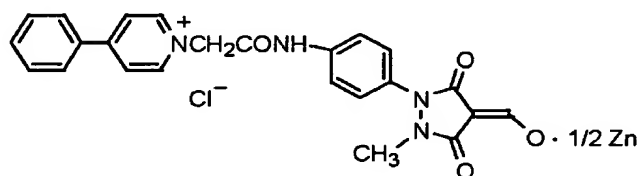
65



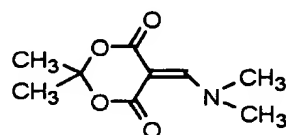
66



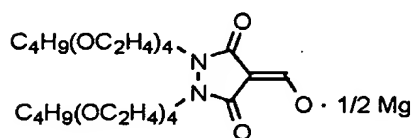
67



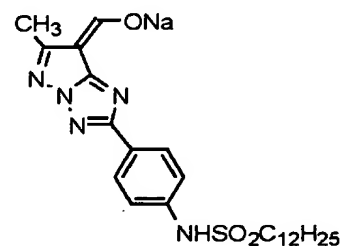
68



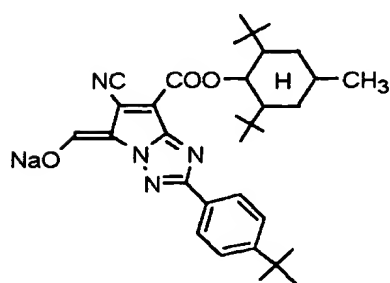
69



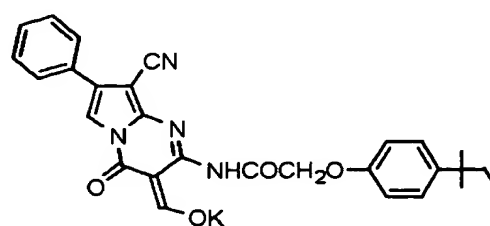
70



71



72



【0069】

一般式(3)～一般式(5)で表される化合物は公知の方法により容易に合成することができるが、例えば、米国特許5545515号、米国特許5635339号、米国特許5654130号、国際特許WO-97/34196号、或いは特開平11-231459号、特開平11-133546号、特開平11-095365号に記載の方法を参考に合成することができる。

## 【0070】

本発明の一般式(3)～一般式(5)で表される化合物は、1種のみ用いても、2種以上を併用しても良い。また上記のもの他に、米国特許5545515号、米国特許5635339号、米国特許5654130号、米国特許5705324号、米国特許5686228号に記載の化合物、或いはまた特開平10-161270号、特願平9-273935号、特開平11-231459号、特開平11-133546号、特開平11-119372号、特開平11-109546号、特開平11-095365号、特開平11-095366号、特開平11-149136号に記載された化合物を併用して用いても良い。

さらに本発明に於いては、特開平10-161270号に記載の種々のヒドラジン誘導体を組み合わせて用いることもできる。

## 【0071】

本発明の一般式(3)～一般式(5)で表される化合物は、水または適当な有機溶媒、例えばアルコール類（メタノール、エタノール、プロパノール、フッ素化アルコール）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン）、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセルソルブなどに溶解して用いることができる。

また、既によく知られている乳化分散法によって、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製して用いることができる。あるいは固体分散法として知られている方法によって、ヒドラジン誘導体の粉末を水等の適当な溶媒中にボールミル、コロイドミル、あるいは超音波によって分散し用いることができる。

## 【 0 0 7 2 】

本発明の一般式(3)～一般式(5)で表される化合物は、支持体に対して画像記録層側の該画像記録層あるいは他のどの層に添加してもよいが、該画像記録層あるいはそれに隣接する層に添加することが好ましい。

本発明の一般式(3)～一般式(5)で表される化合物の添加量は、銀 1 モルに対し  $1 \times 10^{-6}$  ～ 1 モルが好ましく、 $1 \times 10^{-5}$  ～  $5 \times 10^{-1}$  モルがより好ましく、 $2 \times 10^{-5}$  ～  $2 \times 10^{-1}$  モルが最も好ましい。

## 【 0 0 7 3 】

本発明の熱画像形成材料には有機銀塩のための還元剤を含むことが好ましい。有機銀塩のための還元剤は、銀イオンを金属銀に還元する任意の物質、好ましくは有機物質であってよい。フェニドン、ハイドロキノンおよびカテコールなどの従来の写真現像剤は有用であるが、ヒンダードフェノール還元剤が好ましい。特に好ましい還元剤はヒンダードフェノール基を 1 分子内に 2 つ以上有するポリヒンダードフェノール類である。還元剤は、画像形成層を有する面の銀 1 モルに対して 10 ～ 150 モル%含まれることが好ましく、20 ～ 100 モル%で含まれることがさらに好ましい。還元剤の添加層は画像形成層を有する面のいかなる層でも良い。好ましくは、銀供給層、または感光性層に添加するのが良い。銀供給層と感光性層の両方に添加してもよい。好ましくは、銀供給層、もしくは銀供給層と感光性層の両方に添加される。また、還元剤は現像時のみ有効に機能を持つように誘導化されたいわゆるプレカーサーであってもよい。

## 【 0 0 7 4 】

有機銀塩を利用した熱現像感光材料においては広範囲の還元剤が特開昭 4 6 - 6 0 7 4 号、同 4 7 - 1 2 3 8 号、同 4 7 - 3 3 6 2 1 号、同 4 9 - 4 6 4 2 7 号、同 4 9 - 1 1 5 5 4 0 号、同 5 0 - 1 4 3 3 4 号、同 5 0 - 3 6 1 1 0 号、同 5 0 - 1 4 7 7 1 1 号、同 5 1 - 3 2 6 3 2 号、同 5 1 - 3 2 3 2 4 号、同 5 1 - 5 1 9 3 3 号、同 5 2 - 8 4 7 2 7 号、同 5 5 - 1 0 8 6 5 4 号、同 5 6 - 1 4 6 1 3 3 号、同 5 7 - 8 2 8 2 8 号、同 5 7 - 8 2 8 2 9 号、特開平 6 - 3 7 9 3 号、米国特許 3, 6 6 7, 9 5 8 号、同 3, 6 7 9, 4 2 6 号、同 3, 7 5 1, 2 5 2 号、同 3, 7 5 1, 2 5 5 号、同 3, 7 6 1, 2 7 0 号、同 3, 7

82, 949号、同3, 839, 048号、同3, 928, 686号、同5, 464, 738号、独国特許2321328号、欧州特許692732号などに開示されている。例えば、フェニルアミドオキシム、2-チエニルアミドオキシムおよびp-フェノキシフェニルアミドオキシムなどのアミドオキシム；例えば4-ヒドロキシ-3,5-ジメトキシベンズアルデヒドアジンなどのアジン；2,2'-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオニル- $\beta$ -フェニルヒドラジンとアスコルビン酸との組合せのような脂肪族カルボン酸アリールヒドラジドとアスコルビン酸との組合せ；ポリヒドロキシベンゼンと、ヒドロキシルアミン、レダクトンおよび／またはヒドラジンの組合せ(例えばハイドロキノンと、ビス(エトキシエチル)ヒドロキシルアミン、ピペリジノヘキソースレダクトンまたはホルミル-4-メチルフェニルヒドラジンの組合せなど)；フェニルヒドロキサム酸、p-ヒドロキシフェニルヒドロキサム酸および $\beta$ -アリニンヒドロキサム酸などのヒドロキサム酸；アジンとスルホンアミドフェノールとの組合せ(例えば、フェノチアジンと2,6-ジクロロ-4-ベンゼンスルホンアミドフェノールなど)；エチル- $\alpha$ -シアノ-2-メチルフェニルアセテート、エチル- $\alpha$ -シアノフェニルアセテートなどの $\alpha$ -シアノフェニル酢酸誘導体；2,2'-ジヒドロキシ-1,1'-ビナフチル、6,6'-ジブromo-2,2'-ジヒドロキシ-1,1'-ビナフチルおよびビス(2-ヒドロキシ-1-ナフチル)メタンに例示されるようなビス- $\beta$ -ナフトール；ビス- $\beta$ -ナフトールと1,3-ジヒドロキシベンゼン誘導体(例えば、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノンまたは2',4'-ジヒドロキシアセトフェノンなど)の組合せ；3-メチル-1-フェニル-5-ピラゾロンなどの、5-ピラゾロン；ジメチルアミノヘキソースレダクトン、アンヒドロジヒドロアミノヘキソースレダクトンおよびアンヒドロジヒドロピペリドンヘキソースレダクトンに例示されるようなレダクトン；2,6-ジクロロ-4-ベンゼンスルホンアミドフェノールおよびp-ベンゼンスルホンアミドフェノールなどのスルホンアミドフェノール還元剤；2-フェニルインダン-1,3-ジオンなど；2,2-ジメチル-7-t-ブチル-6-ヒドロシクロマンなどのクロマン；2,6-ジメトキシ-3,5-ジカルボエトキシ-1,4-ジヒドロピリジンなどの1,4-ジヒドロピリジン；ビスフェノール(例えば、ビス(2-ヒドロキシ-3-t-ブチル-5-メチルフェニル)メタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、4,4-エチリデン-ビス(2-t-ブチル-6-

メチルフェノール)、1,1,-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5-トリメチルヘキサンおよび2,2-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパンなど);アスコルビン酸誘導体(例えば、パルミチン酸1-アスコルビル、ステアリン酸アスコルビルなど);ならびにベンジルおよびピアセチルなどのアルデヒドおよびケトン;3-ピラゾリドンおよびある種のインダン-1,3-ジオン;クロマノール(トコフェロールなど)などがある。特に好ましい還元剤としては、ビスフェノール、クロマノールである。

## 【 0 0 7 5 】

本発明の還元剤は、溶液、粉末、固体微粒子分散物などいかなる方法で添加してもよい。固体微粒子分散は公知の微細化手段(例えば、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミルなど)で行われる。また、固体微粒子分散する際に分散助剤を用いてもよい。

## 【 0 0 7 6 】

次に本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀について詳細に説明する。

本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀は、ハロゲン組成として特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、臭化銀、ヨウ臭化銀、ヨウ塩臭化銀を用いることができる。粒子内におけるハロゲン組成の分布は均一であってもよく、ハロゲン組成がステップ状に変化したものでもよく、或いは連続的に変化したものでもよい。また、コア/シェル構造を有するハロゲン化銀粒子を好ましく用いることができる。構造としては好ましくは2〜5重構造、より好ましくは2〜4重構造のコア/シェル粒子を用いることができる。また塩化銀または塩臭化銀粒子の表面に臭化銀を局在させる技術も好ましく用いることができる。

本発明における感光性ハロゲン化銀の形成方法は当業界ではよく知られており例えば、リサーチディスクロージャー1978年6月の第17029号、および米国特許第3,700,458号に記載されている方法を用いることができる。本発明で用いることのできる具体的な方法としては、調製された有機銀塩中にハロゲン含有化合物を添加することにより有機銀塩の銀の一部を感光性ハロゲン化銀に変換する方法、ゼラチンあるいは他のポリマー溶液の中に銀供給化合物及びハロゲン供給化合物を添加することにより感光性ハロゲン化銀粒子を調製し有機



銀塩と混合する方法を用いることができる。本発明において好ましくは後者の方法を用いることができる。感光性ハロゲン化銀の粒子サイズは、画像形成後の白濁を低く抑える目的のために小さいことが好ましく具体的には $0.20\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.01\mu\text{m}$ 以上 $0.15\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $0.02\mu\text{m}$ 以上 $0.12\mu\text{m}$ 以下がよい。ここでいう粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子が立方体あるいは八面体のいわゆる正常晶である場合にはハロゲン化銀粒子の稜の長さをいう。また、ハロゲン化銀粒子が平板状粒子である場合には主表面の投影面積と同面積の円像に換算したときの直径をいう。その他正常晶でない場合、たとえば球状粒子、棒状粒子等の場合には、ハロゲン化銀粒子の体積と同等な球を考えたときの直径をいう。

## 【 0 0 7 7 】

ハロゲン化銀粒子の形状としては立方体、八面体、平板状粒子、球状粒子、棒状粒子、ジャガイモ状粒子等を挙げることができるが、本発明においては特に立方体状粒子、平板状粒子が好ましい。平板状ハロゲン化銀粒子を用いる場合の平均アスペクト比は好ましくは $100:1\sim 2:1$ 、より好ましくは $50:1\sim 3:1$ がよい。更に、ハロゲン化銀粒子のコーナーが丸まった粒子も好ましく用いることができる。感光性ハロゲン化銀粒子の外表面の面指数（ミラー指数）については特に制限はないが、分光増感色素が吸着した場合の分光増感効率が高い $\{100\}$ 面の占める割合が高いことが好ましい。その割合としては50%以上が好ましく、65%以上がより好ましく、80%以上が更に好ましい。ミラー指数 $\{100\}$ 面の比率は増感色素の吸着における $\{111\}$ 面と $\{100\}$ 面との吸着依存性を利用したT. Tani; J. Imaging Sci., 29, 165(1985年)に記載の方法により求めることができる。

## 【 0 0 7 8 】

本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀粒子は、周期律表の第VII族あるいは第VIII族の金属または金属錯体を含有することが好ましい。周期律表の第VII族あるいは第VIII族の金属または金属錯体の中心金属として好ましくはロジウム、レニウム、ルテニウム、オスニウム、イリジウムである。これら金属錯体は1種類でもよいし、同種金属及び異種金属の錯体を2種以上併用してもよい。好ましい含有率は銀1モルに対し $10^{-9}$ モルから $10^{-2}$ モルの範囲が好ましく、 $10^{-8}$

モルから  $10^{-4}$ モルの範囲がより好ましい。具体的な金属錯体の構造としては特開平 7-225449 号等に記載された構造の金属錯体を用いることができる。

## 【 0 0 7 9 】

本発明に好ましく用いられるロジウム化合物としては、水溶性ロジウム化合物を用いることができる。たとえば、ハロゲン化ロジウム (III) 化合物、またはロジウム錯塩で配位子としてハロゲン、アミン類、オキザラト等を持つもの、たとえば、ヘキサクロロロジウム (III) 錯塩、ペンタクロロアコロジウム (III) 錯塩、テトラクロロジアコロジウム (III) 錯塩、ヘキサブロモロジウム (III) 錯塩、ヘキサアンミンロジウム (III) 錯塩、トリザラトロジウム (III) 錯塩等が挙げられる。これらのロジウム化合物は、水あるいは適当な溶媒に溶解して用いられるが、ロジウム化合物の溶液を安定化させるために一般によく行われる方法、すなわち、ハロゲン化水素水溶液（たとえば塩酸、臭酸、フッ酸等）、あるいはハロゲン化アルカリ（たとえば KCl、NaCl、KBr、NaBr 等）を添加する方法を用いることができる。水溶性ロジウムを用いる代わりにハロゲン化銀調製時に、あらかじめロジウムをドーブしてある別のハロゲン化銀粒子を添加して溶解させることも可能である。

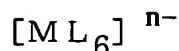
## 【 0 0 8 0 】

これらのロジウム化合物の添加量はハロゲン化銀 1 モル当り  $1 \times 10^{-8}$ モル～ $5 \times 10^{-6}$ モルの範囲が好ましく、特に好ましくは  $5 \times 10^{-8}$ モル～ $1 \times 10^{-6}$ モルである。

これらの化合物の添加は、ハロゲン化銀乳剤粒子の製造時及び乳剤を塗布する前の各段階において適宜行うことができるが、特に乳剤形成時に添加し、ハロゲン化銀粒子中に組み込まれることが好ましい。

## 【 0 0 8 1 】

本発明に好ましく用いられるレニウム、ルテニウム、オスミニウムは特開昭 63-2042 号、特開平 1-285941 号、同 2-20852 号、同 2-20855 号等に記載された水溶性錯塩の形で添加される。特に好ましいものとして、以下の式で示される六配位錯体が挙げられる。

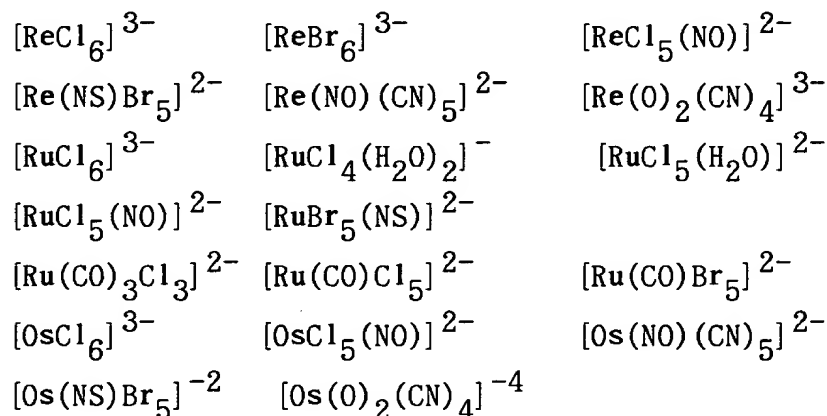


ここでMはRu、Re、またはOsを表し、Lは配位子を表し、nは0、1、2、3または4を表す。

この場合、対イオンは重要性を持たず、アンモニウムもしくはアルカリ金属イオンが用いられる。

また好ましい配位子としてはハロゲン化物配位子、シアン化物配位子、シアノ酸化物配位子、ニトロシル配位子、チオニトロシル配位子等が挙げられる。以下に本発明に用いられる具体的錯体の例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

## 【 0 0 8 2 】



## 【 0 0 8 3 】

これらの化合物の添加量はハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-9}$ モル～ $1 \times 10^{-5}$ モルの範囲が好ましく、特に好ましくは $1 \times 10^{-8}$ モル～ $1 \times 10^{-6}$ モルである。

これらの化合物の添加は、ハロゲン化銀乳剤粒子の製造時及び乳剤を塗布する前の各段階において適宜行うことができるが、特に乳剤形成時に添加し、ハロゲン化銀粒子中に組み込まれることが好ましい。

これらの化合物をハロゲン化銀の粒子形成中に添加してハロゲン化銀粒子中に組み込むには、金属錯体の粉末もしくはNaCl、KClと一緒に溶解した水溶液を、粒子形成中の水溶性塩または水溶性ハライド溶液中に添加しておく方法、あるいは銀塩とハライド溶液が同時に混合されるとき第3の溶液として添加し、3液同時混合の方法でハロゲン化銀粒子を調製する方法、あるいは粒子形成中に必要量の金属錯体の水溶液を反応容器に投入する方法などがある。特に粉末もしくはNa

Cl、KClと一緒に溶解した水溶液を、水溶性ハライド溶液に添加する方法が好ましい。

粒子表面に添加するには、粒子形成直後または物理熟成時途中もしくは終了時または化学熟成時に必要量の金属錯体の水溶液を反応容器に投入することもできる。

#### 【 0 0 8 4 】

本発明に好ましく用いられるイリジウム化合物としては種々のものを使用できるが、例えばヘキサクロロイリジウム、ヘキサアンミンイリジウム、トリオキサトイリジウム、ヘキサシアノイリジウム、ペンタクロロニトロシルイリジウム等が挙げられる。これらのイリジウム化合物は、水あるいは適当な溶媒に溶解して用いられるが、イリジウム化合物の溶液を安定化させるために一般によく行われる方法、すなわち、ハロゲン化水素水溶液（たとえば塩酸、臭酸、フッ酸等）、あるいはハロゲン化アルカリ（たとえばKCl、NaCl、KBr、NaBr等）を添加する方法を用いることができる。水溶性イリジウムを用いる代わりにハロゲン化銀調製時に、あらかじめイリジウムをドーピングしてある別のハロゲン化銀粒子を添加して溶解させることも可能である。

#### 【 0 0 8 5 】

さらに本発明に用いられるハロゲン化銀粒子に、コバルト、鉄、ニッケル、クロム、パラジウム、白金、金、タリウム、銅、鉛、等の金属原子を含有してもよい。コバルト、鉄、クロム、さらにルテニウムの化合物については六シアノ金属錯体を好ましく用いることができる。具体例としては、フェリシアン酸イオン、フェロシアン酸イオン、ヘキサシアノコバルト酸イオン、ヘキサシアノクロム酸イオン、ヘキサシアノルテニウム酸イオンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。ハロゲン化銀中の金属錯体の含有相は均一でも、コア部に高濃度に含有させてもよく、あるいはシェル部に高濃度に含有させてもよく特に制限はない。

上記金属はハロゲン化銀 1 モルあたり  $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-4}$  モルが好ましい。また、上記金属を含有せしめるには単塩、複塩、または錯塩の形の金属塩にして粒子調製時に添加することができる。

## 【 0 0 8 6 】

感光性ハロゲン化銀粒子はヌードル法、フロキュレーション法等、当業界で知られている方法の水洗により脱塩することができるが本発明においては脱塩してもしなくてもよい。

## 【 0 0 8 7 】

本発明のハロゲン化銀乳剤は化学増感されることが好ましい。化学増感の方法としては、硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法、貴金属増感法などの知られている方法を用いることができ、単独または組み合わせて用いられる。組み合わせて使用する場合には、例えば、硫黄増感法と金増感法、硫黄増感法とセレン増感法と金増感法、硫黄増感法とテルル増感法と金増感法、硫黄増感法とセレン増感法とテルル増感法と金増感法などが好ましい。

## 【 0 0 8 8 】

本発明に用いられる硫黄増感は、通常、硫黄増感剤を添加して、40℃以上の高温で乳剤を一定時間攪拌することにより行われる。硫黄増感剤としては公知の化合物を使用することができ、例えば、ゼラチン中に含まれる硫黄化合物のほか、種々の硫黄化合物、たとえばチオ硫酸塩、チオ尿素類、チアゾール類、ローダニン類等を用いることができる。好ましい硫黄化合物は、チオ硫酸塩、チオ尿素化合物である。硫黄増感剤の添加量は、化学熟成時のpH、温度、ハロゲン化銀粒子の大きさなどの種々の条件の下で変化するが、ハロゲン化銀1モル当り $10^{-7} \sim 10^{-2}$ モルであり、より好ましくは $10^{-5} \sim 10^{-3}$ モルである。

## 【 0 0 8 9 】

本発明に用いられるセレン増感剤としては、公知のセレン化合物を用いることができる。すなわち、通常、不安定型および／または非不安定型セレン化合物を添加して40℃以上の高温で乳剤を一定時間攪拌することにより行われる。不安定型セレン化合物としては特公昭44-15748号、同43-13489号、特開平4-25832号、同4-109240号、同3-121798号等に記載の化合物を用いることができる。特に特開平4-324855号中の一般式(VIII)および(IX)で示される化合物を用いることが好ましい。

## 【 0 0 9 0 】

本発明に用いられるテルル増感剤は、ハロゲン化銀粒子表面または内部に、増感核になると推定されるテルル化銀を生成せしめる化合物である。ハロゲン化銀乳剤中のテルル化銀生成速度については特開平5-313284号に記載の方法で試験することができる。テルル増感剤としては例えばジアシルテルリド類、ビス(オキシカルボニル)テルリド類、ビス(カルバモイル)テルリド類、ジアシルテルリド類、ビス(オキシカルボニル)ジテルリド類、ビス(カルバモイル)ジテルリド類、P=Te結合を有する化合物、テルロカルボン酸塩類、Te-オルガニルテルロカルボン酸エステル類、ジ(ポリ)テルリド類、テルリド類、テルロール類、テルロアセタール類、テルロスルホナート類、P-Te結合を有する化合物、含Teヘテロ環類、テルロカルボニル化合物、無機テルル化合物、コロイド状テルルなどを用いることができる。具体的には、米国特許第1,623,499号、同第3,320,069号、同第3,772,031号、英国特許第235,211号、同第1,121,496号、同第1,295,462号、同第1,396,696号、カナダ特許第800,958号、特開平4-204640号、同4-271341号、同4-333043号、同5-303157号、ジャーナル・オブ・ケミカル・ソサイアティー・ケミカル・コミュニケーション (J.Chem.Soc.Chem.Comm.) 635(1980), ibid 1102(1979), ibid 645(1979)、ジャーナル・オブ・ケミカル・ソサイアティー・パーキン・トランザクション (J.Chem.Soc.Perkin.Trans.) 1,2191(1980)、S.パタイ(S.Patai) 編、ザ・ケミストリー・オブ・オーガニック・セレンウム・アンド・テルリウム・カンパウンズ (The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds), Vol 1(1986)、同 Vol 2(1987)に記載の化合物を用いることができる。特に特開平5-313284号中の一般式(II), (III), (IV)で示される化合物が好ましい。

#### 【 0 0 9 1 】

本発明で用いられるセレンおよびテルル増感剤の使用量は、使用するハロゲン化銀粒子、化学熟成条件等によって変わるが、一般にハロゲン化銀1モル当たり $10^{-8}$ ~ $10^{-2}$ モル、好ましくは $10^{-7}$ ~ $10^{-3}$ モル程度を用いる。本発明における化学増感の条件としては特に制限はないが、pHとしては5~8、pAgとしては6~11、好ましくは7~10であり、温度としては40~95℃、好ましくは45~85℃である。

本発明に用いられる貴金属増感剤としては、金、白金、パラジウム、イリジウ

ム等が挙げられるが、特に金増感が好ましい。本発明に用いられる金増感剤としては具体的には、塩化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムオーリチオシアネート、硫化金などが挙げられ、ハロゲン化銀 1 モル当たり  $10^{-7} \sim 10^{-2}$  モル程度を用いることができる。

本発明に用いるハロゲン化銀乳剤にはハロゲン化銀粒子の形成または物理熟成の過程においてカドミウム塩、亜硫酸塩、鉛塩、タリウム塩などを共存させてもよい。

本発明においては、還元増感を用いることができる。還元増感法の具体的な化合物としてはアスコルビン酸、二酸化チオ尿素の他に例えば、塩化第一スズ、アミノイミノメタンスルフィン酸、ヒドラジン誘導体、ボラン化合物、シラン化合物、ポリアミン化合物等を用いることができる。また、乳剤の pH を 7 以上または pAg を 8.3 以下に保持して熟成することにより還元増感することができる。また、粒子形成中に銀イオンのシングルアディクション部分を導入することにより還元増感することができる。

本発明のハロゲン化銀乳剤は、欧州公開特許 EP293,917 に示される方法により、チオスルホン酸化合物を添加してもよい。

本発明に用いられる感光材料中のハロゲン化銀乳剤は、一種だけでもよいし、二種以上（例えば、平均粒子サイズの異なるもの、ハロゲン組成の異なるもの、晶癖の異なるもの、化学増感の条件の異なるもの）併用してもよい。

#### 【 0 0 9 2 】

本発明の感光性ハロゲン化銀は、有機酸銀を含む銀供給層とは異なる感光性層に添加される。塗布量としては、銀量で  $0.01 \text{ g/m}^2 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは  $0.05 \text{ g/m}^2 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$  用いられる。

#### 【 0 0 9 3 】

本発明の有機バインダーは、天然ポリマーや合成樹脂ポリマーおよびコポリマーその他のフィルムを形成する媒体であり、例えば：ゼラチン、アラビアゴム、ポリ（ビニルアルコール）、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリ（ビニルピロリドン）、カゼイン、でん粉、ポリ（アクリル酸）、ポリ（メチルメタクリル酸）、ポリ（塩化ビニル

）、ポリ（メタクリル酸）、コポリ（スチレンー無水マレイン酸）、コポリ（スチレンーアクリロニトリル）、コポリ（スチレンーブタジエン）、ポリ（ビニルアセタール）類（例えば、ポリ（ビニルホルマール）、およびポリ（ビニルブチラール））、ポリ（エステル）類、ポリ（ウレタン）類、フェノキシ樹脂、ポリ（塩化ビニリデン）、ポリ（エポキシド）類、ポリ（カーボネート）類、ポリ（ビニルアセテート）、ポリ（アミド）類などがある。バインダーは水または有機溶媒、またはエマルジョンから被覆形成してもよい。

本発明の感光性層、および銀供給層の有機バインダーとしては、ポリマーラテックスが好ましい。ポリマーラテックスは全バインダーの50質量%以上であることが好ましい。また、ポリマーラテックスはこれらの層だけではなく、バック層に用いてもよい。特に寸法変化が問題となる印刷用途に本発明の熱現像画像記録材料を用いる場合には、バック層にもポリマーラテックスを用いる必要がある。ただしここで言う「ポリマーラテックス」とは水不溶な疎水性ポリマーが微細な粒子として水溶性の分散媒中に分散したものである。分散状態としてはポリマーが分散媒中に乳化されているもの、乳化重合されたもの、ミセル分散されたもの、あるいはポリマー分子中に部分的に親水的な構造を持ち分子鎖自身が分子状分散したものなどいずれでもよい。なお本発明のポリマーラテックスについては「合成樹脂エマルジョン(奥田平、稲垣寛編集、高分子刊行会発行(1978))」、「合成ラテックスの応用(杉村孝明、片岡靖男、鈴木聡一、笠原啓司編集、高分子刊行会発行(1993))」、「合成ラテックスの化学(室井宗一著、高分子刊行会発行(1970))」などに記載されている。分散粒子の平均粒径は1~50000nm、より好ましくは5~1000nm程度の範囲が好ましい。分散粒子の粒径分布に関しては特に制限は無く、広い粒径分布を持つものでも単分散の粒径分布を持つものでもよい。

#### 【 0 0 9 4 】

本発明のポリマーラテックスとしては通常の均一構造のポリマーラテックス以外、いわゆるコア／シェル型のラテックスでもよい。この場合コアとシェルはガラス転移温度を変えると好ましい場合がある。

#### 【 0 0 9 5 】

本発明のバインダーに用いるポリマーラテックスポリマーのT<sub>g</sub>は保護層、バ



ック層と感光性層および銀供給層とでは好ましい範囲が異なる。感光性層と銀供給層にあっては熱現像時に写真有用素材の拡散を促すため、好ましくは40℃以下であり、さらには-30～40℃が好ましい。保護層やバック層（特に最外層）に用いる場合には種々の機器と接触するために25～100℃のT<sub>g</sub>が好ましい。

## 【 0 0 9 6 】

本発明のポリマーラテックスの最低造膜温度(MFT)は-30℃～90℃、より好ましくは0℃～70℃程度が好ましい。最低造膜温度をコントロールするために造膜助剤を添加してもよい。造膜助剤は可塑剤ともよばれポリマーラテックスの最低造膜温度を低下させる有機化合物(通常有機溶剤)で、例えば前述の「合成ラテックスの化学(室井宗一著、高分子刊行会発行(1970))」に記載されている。

## 【 0 0 9 7 】

本発明のポリマーラテックスに用いられるポリマー種としてはアクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ゴム系樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリオレフィン樹脂、またはこれらの共重合体などがある。ポリマーとしては直鎖のポリマーでも枝分かれしたポリマーでも、また架橋されたポリマーでも良い。またポリマーとしては単一のモノマーが重合したいわゆるホモポリマーでも良いし、2種以上のモノマーが重合したコポリマーでも良い。コポリマーの場合はランダムコポリマーでもブロックコポリマーでも良い。ポリマーの分子量は数平均分子量で5000～1000000、好ましくは10000～100000程度が好ましい。分子量が小さすぎるものは画像形成層の力学強度が不十分であり、大きすぎるものは製膜性が悪く好ましくない。

## 【 0 0 9 8 】

本発明の熱現像画像記録材料の感光性層、および銀供給層のバインダーとして用いられるポリマーラテックスの具体例としては以下のようなものがある。メチルメタクリレート／エチルアクリレート／メタクリル酸コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート／2-エチルヘキシルアクリレート／スチレン／アクリル酸コポリマーのラテックス、スチレン／ブタジエン／アクリル酸コポリマーのラテックス、スチレン／ブタジエン／ジビニルベンゼン／メタクリル酸コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート／塩化ビニル／アクリル酸コポリマーのラ

テックス、塩化ビニリデン／エチルアクリレート／アクリロニトリル／メタクリル酸コポリマーのラテックスなど。また、このようなポリマーは市販もされていて、以下のようなポリマーが利用できる。例えばアクリル樹脂の例として、セビアンA-4635、46583、4601(以上ダイセル化学工業(株)製)、Nipol Lx811、814、821、820、857(以上日本ゼオン(株)製)など、ポリエステル樹脂としては、FINETEX ES650、611、675、850(以上大日本インキ化学(株)製)、WD-size、WMS(以上イーストマンケミカル製)など、ポリウレタン樹脂としてはHYDRAN AP10、20、30、40(以上大日本インキ化学(株)製)など、ゴム系樹脂としてはLACSTAR 7310K、3307B、4700H、7132C(以上大日本インキ化学(株)製)、Nipol Lx416、410、438C、2507(以上日本ゼオン(株)製)など、塩化ビニル樹脂としてはG351、G576(以上日本ゼオン(株)製)など、塩化ビニリデン樹脂としてはL502、L513(以上旭化成工業(株)製)、アロンD7020、D504、D5071(以上三井東圧(株)製)など、オレフィン樹脂としてはケミパールS120、SA100(以上三井石油化学(株)製)などを挙げることができる。これらのポリマーは単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上ブレンドして用いても良い。

## 【 0 0 9 9 】

本発明の感光性層、銀供給層および保護層に含まれる分散安定剤の親水性ポリマーには、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースなどが好ましく用いられる。

## 【 0 1 0 0 】

これらの親水性ポリマーの添加量は、これらの層の全バインダーの30質量%以下が好ましく、さらに10質量%以下が好ましい。この場合の下限には特に制限はないが、0.1質量%程度である。また、これらの親水性ポリマーの添加量は保護層の全バインダーの3質量%以下が好ましく、さらに1質量%以下が好ましい。この場合の下限には特に制限はないが、0.1質量%程度である。

## 【 0 1 0 1 】

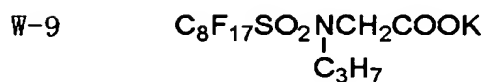
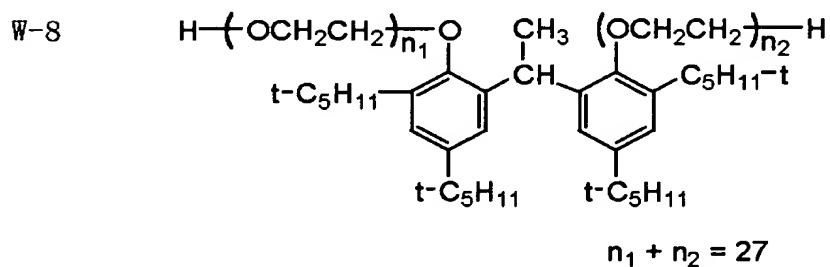
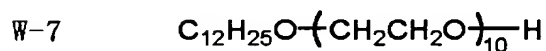
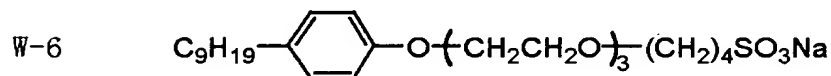
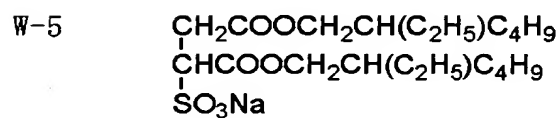
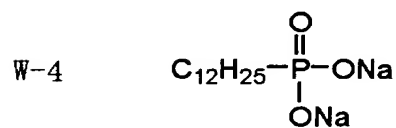
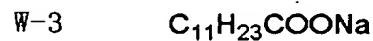
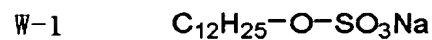
本発明で用いられる分散安定剤である界面活性剤には、公知のアニオン性界面活性剤を用いることができる。

【 0 1 0 2 】

以下に本発明で用いられる分散安定剤である界面活性剤の具体例を示すが、本発明は以下の化合物に限定されるものではない。

【 0 1 0 3 】

【 化 1 3 】



【 0 1 0 4 】

これらの界面活性剤の添加量は、全バインダーの5質量%以下が好ましく、さらに2質量%以下が好ましい。この場合の下限には特に制限はないが、0.1質量%程度である。

【0105】

本発明の銀供給層の全バインダー量は $0.2 \sim 30 \text{ g/m}^2$ 、より好ましくは $1 \sim 15 \text{ g/m}^2$ の範囲が好ましい。本発明の感光性層の全バインダー量は、 $0.04 \sim 6 \text{ g/m}^2$ より好ましくは $0.2 \sim 3 \text{ g/m}^2$ の範囲が好ましい。本発明の銀供給層、および感光性層には架橋のための架橋剤、塗布性改良のための界面活性剤などを添加してもよい。

【0106】

本発明の保護層の全バインダー量（1層当たり）は $0.2 \sim 10 \text{ g/m}^2$ 、より好ましくは $1 \sim 5 \text{ g/m}^2$ の範囲が好ましい。本発明の保護層には塗布性改良のための界面活性剤などを添加してもよい。保護層塗布液のpHは下層用が5～8であり、上層用が2～7であることが好ましい。

【0107】

本発明においては、さらに含フッ素界面活性剤を含ませることによって、良好な帯電防止性を得ることができる。

本発明に用いられる好ましい含フッ素界面活性剤としては、炭素数4以上（通常15以下）のフルオロアルキル基、フルオロアルケニル基、またはフルオロアリール基を有し、イオン性基としてアニオン基（スルホン酸（塩）、硫酸（塩）、カルボン酸（塩）、リン酸（塩））、カチオン基（アミン塩、アンモニウム塩、芳香族アミン塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩）、ペタイン基（カルボキシアミン塩、カルボキシアンモニウム塩、スルホアミン塩、スルホアンモニウム塩、ホスホアンモニウム塩、）またはノニオン基（置換、無置換のポリオキシアルキレン基、ポリグリセリル基またはソルビタン残基）を有する界面活性剤が挙げられる。

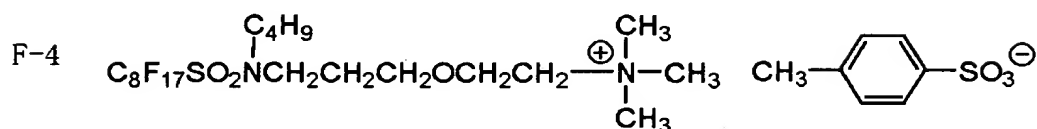
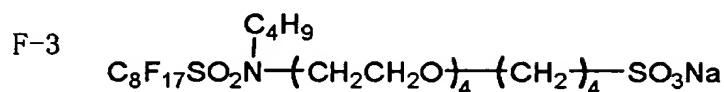
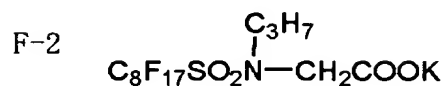
【0108】

これらの含フッ素界面活性剤は特開昭49-10722号、英国特許第1,330,356号、米国特許第4,335,201号、同4,347,308号、英国特許第1,417,915号、特開昭55-149938号、同58-196544号、英国特許第1,439,402号などに記載されている。

これらの具体例のいくつかを以下に記す。

【 0 1 0 9 】

【 化 1 4 】



【 0 1 1 0 】

本発明の含フッ素界面活性剤を添加する層は画像記録材料の少なくとも1層であれば特に限定されず、例えば表面保護層、感光性乳剤層、銀供給層、中間層、下塗り層、バック層などを挙げることができる。その中でも好ましい添加場所としては表面保護層であり、画像形成層側もしくはバック層側のどちらか一方でもよいが、少なくとも画像形成層側の表面保護層に添加した場合はさらに好ましい。

【 0 1 1 1 】

表面保護層が2層以上から成る場合はそのいずれの層でもよく、また表面保護層の上にさらにオーバーコートして用いることもできる。

【 0 1 1 2 】

本発明の含フッ素界面活性剤の使用量は画像記録材料の1 m<sup>2</sup>当たり0.0001～1 gであればよいが、より好ましくは0.0002～0.25 g、特に好ましいのは0.0003～0.1 gである。

【 0 1 1 3 】

また、本発明の含フッ素界面活性剤は、2種以上混合してもよい。

## 【 0 1 1 4 】

本発明の支持体の両面には塩化ビニリデン共重合体を含む下塗り層、もしくは防湿層を設けることが好ましい。塩化ビニリデン共重合体は単独で用いても2種以上併用してもよい。塩化ビニリデン共重合体の含有量は、塩化ビニリデン共重合体を含む下塗り層の片面当たりの合計膜厚として $0.3\mu\text{m}$ 以上であり、好ましくは $0.3\mu\text{m}$ 以上 $4\mu\text{m}$ 以下の範囲である。

このような層には塩化ビニリデン共重合体のほか、架橋剤やマット剤などを含有させてもよい。

## 【 0 1 1 5 】

本発明の熱現像画像記録材料には、種々の支持体を用いることができる。典型的な支持体は、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、などのポリエステル、硝酸セルロース、セルロースエステル、ポリビニルアセタール、ポリカーボネートなどを含む。このうち二軸延伸したポリエステル、特にポリエチレンテレフタレート（PET）は強度、寸法安定性、耐薬品性などの点から好ましい。支持体の厚みは下塗り層を除いたベース厚みで $90\sim 500\mu\text{m}$ であることが好ましい。

## 【 0 1 1 6 】

本発明の熱現像画像記録材料に用いる支持体は二軸延伸時にフィルム中に残存する内部歪みを緩和させ、熱現像中に発生する熱収縮歪みをなくすために、 $130\sim 185^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で熱処理を施したポリエステル、特にポリエチレンテレフタレートが好ましく用いられる。このような熱緩和処理は温度範囲内の一定温度で実施してもよく、昇温しながら実施してもよい。

## 【 0 1 1 7 】

支持体の熱処理はロール状で実施してもよく、ウェブ状で搬送しながら実施してもよい。ウェブ状で搬送しながら実施する場合、熱処理時の支持体の搬送張力は比較的低い方が好ましく、具体的には $7\text{kg}/\text{cm}^2$ 以下、特に $4.2\text{kg}/\text{cm}^2$ 以下にすることが好ましい。このときの搬送張力の下限には特に制限はないが $0.5\text{kg}/\text{cm}^2$ 程度である。

## 【 0 1 1 8 】

このような熱処理は、支持体に対する画像形成層やバック層の接着性を向上させるための処理、塩化ビニリデン共重合体を含有する下塗り層の設層等を施した後に行うことが好ましい。

## 【 0 1 1 9 】

このような熱処理後における支持体の 1 2 0 ° C 3 0 秒加熱による熱収縮率は縦方向 (MD) が - 0 . 0 3 % ~ + 0 . 0 1 % 、横方向 (TD) が 0 ~ 0 . 0 4 % であることが好ましい。

## 【 0 1 2 0 】

支持体は必要に応じて塩化ビニリデン共重合体層のほか、SBR、ポリエステル、ゼラチン等をバインダーとする下塗り層を塗布してもよい。下塗り層の一般的厚み (1 層当たり) は 0 . 0 1 ~ 5 μ m 、より好ましくは 0 . 0 5 ~ 1 μ m であってよい。

## 【 0 1 2 1 】

本発明の支持体のもう一つの好ましい例は、アルミニウム板である。特に、印刷版を作成する場合にはアルミニウム支持体が好ましい。厚み 0 . 1 ~ 1 . 0 m m で、表面を陽極酸化処理を施したものが良い。

## 【 0 1 2 2 】

本発明の画像記録材料は、米国特許第 3,253,921 号、同第 2,274,782 号、同第 2,527,583 号および同第 2,956,879 号に記載されているような光吸収物質およびフィルター染料を含有することができる。また、例えば米国特許第 3,282,699 号に記載のように染料を媒染して用いることができる。フィルター染料の使用量としては露光波長での吸光度が 0.1 ~ 3 が好ましく、0.2 ~ 1.5 が特に好ましい。

## 【 0 1 2 3 】

本発明の感光性層、および銀供給層には色調改良、イラジエーション防止の観点から各種染料や顔料を用いることができる。本発明の感光性層に用いる染料および顔料はいかなるものでもよいが、例えばカラーインデックス記載の顔料や染料があり、具体的にはピラゾロアゾール染料、アントラキノン染料、アゾ染料、アゾメチン染料、オキシノール染料、カルボシアニン染料、スチリル染料、トリフェニルメタン染料、インドアニリン染料、インドフェノール染料、フタロシア

ニンをはじめとする有機顔料、無機顔料などが挙げられる。本発明に用いられる好ましい染料としてはアントラキノン染料(例えば特開平5-341441号記載の化合物1~9、特開平5-165147号記載の化合物3-6~18および3-23~38など)、アゾメチン染料(特開平5-341441号記載の化合物17~47など)、インドアニリン染料(例えば特開平5-289227号記載の化合物11~19、特開平5-341441号記載の化合物47、特開平5-165147号記載の化合物2-10~11など)およびアゾ染料(特開平5-341441号記載の化合物10~16)が挙げられる。これらの染料の添加法としては、溶液、乳化物、固体微粒子分散物、高分子媒染剤に媒染された状態などいかなる方法でも良いが、水溶性物質であれば水溶液で添加することが好ましく、水不溶性物質であれば水を分散媒とした固体微粒子分散物で添加することが好ましい。これらの化合物の使用量は目的の吸収量によって決められるが、一般的に画像記録材料 $1\text{m}^2$ 当たり $1\mu\text{g}$ 以上 $1\text{g}$ 以下の範囲で用いることが好ましい。

## 【 0 1 2 4 】

画像を向上させる「色調剤」として知られる添加剤を含むと光学濃度が高くなることがある。また、色調剤は黒色銀画像を形成させる上でも有利になることがある。色調剤は支持体の感光性層を有する面側の層に銀1モル当たりの0.1~50%(モル)の量含まれることが好ましく、0.5~20%(モル)含まれることがさらに好ましい。また、色調剤は現像時のみ有効に機能を持つように誘導化されたいわゆるプレカーサーであってもよい。

## 【 0 1 2 5 】

有機銀塩を利用した熱現像画像記録材料においては広範囲の色調剤が特開昭46-6077号、同47-10282号、同49-5019号、同49-5020号、同49-91215号、同49-91215号、同50-2524号、同50-32927号、同50-67132号、同50-67641号、同50-114217号、同51-3223号、同51-27923号、同52-14788号、同52-99813号、同53-1020号、同53-76020号、同54-156524号、同54-156525号、同61-183642号、特開平4-56848号、特公昭49-10727号、同54-20333号、米国特許3,080,254号、同3,446,648号、同3,782,941号、同4,123,282号、同4,510,236号、英国特許1380795号、ベルギー特許841910号などに開示されている。色調剤の例は、フタルイミドおよびN-ヒドロキシフタルイミド；スクシンイミド、ピラゾリン-5-オン、ならびにキナゾリ



ノン、3-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン、1-フェニルウラゾール、キナゾリンおよび2,4-チアゾリジンジオンのような環状イミド；ナフタルイミド(例えば、N-ヒドロキシ-1,8-ナフタルイミド)；コバルト錯体(例えば、コバルトヘキサミントリフルオロアセテート)；3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、2,4-ジメルカプトピリミジン、3-メルカプト-4,5-ジフェニル-1,2,4-トリアゾールおよび2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾールに例示されるメルカプタン；N-(アミノメチル)アリアルジカルボキシイミド、(例えば、(N,N-ジメチルアミノメチル)フタルイミドおよびN,N-(ジメチルアミノメチル)-ナフタレン-2,3-ジカルボキシイミド)；ならびにブロック化ピラゾール、イソチウロニウム誘導体およびある種の光退色剤(例えば、N,N'-ヘキサメチレンビス(1-カルバモイル-3,5-ジメチルピラゾール)、1,8-(3,6-ジアザオクタン)ビス(イソチウロニウムトリフルオロアセテート)および2-トリブロモメチルスルホニル)-(ベンゾチアゾール))；ならびに3-エチル-5[(3-エチル-2-ベンゾチアゾリニリデン)-1-メチルエチリデン]-2-チオ-2,4-オキサゾリジンジオン；フタラジノン、フタラジノン誘導体もしくは金属塩、または4-(1-ナフチル)フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5,7-ジメトキシフタラジノンおよび2,3-ジヒドロ-1,4-フタラジンジオンなどの誘導体；フタラジノンとフタル酸誘導体(例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水フタル酸など)との組合せ；フタラジン、フタラジン誘導体(例えば、4-(1-ナフチル)フタラジン、6-クロロフタラジン、5,7-ジメトキシフタラジン、iso-プロピルフタラジン、6-iso-ブチルフタラジン、6-tert-ブチルフタラジン、5,7-ジメチルフタラジン、および2,3-ジヒドロフタラジンなどの誘導体)もしくは金属塩、；フタラジンおよびその誘導体とフタル酸誘導体(例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水フタル酸など)との組合せ；キナゾリンジオン、ベンズオキサジンまたはナフトオキサジン誘導体；色調調節剤としてだけでなくその場でハロゲン化銀生成のためのハライドイオンの源としても機能するロジウム錯体、例えばヘキサクロロロジウム(III)酸アンモニウム、臭化ロジウム、硝酸ロジウムおよびヘキサクロロロジウム(III)酸カリウムなど；無機過酸化物および過硫酸塩、例えば、過酸化二硫化アンモニウムおよび過酸化水素；1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオン、8-

メチル-1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオンおよび6-ニトロ-1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオンなどのベンズオキサジン-2,4-ジオン；ピリミジンおよび不斉-トリアジン(例えば、2,4-ジヒドロキシピリミジン、2-ヒドロキシ-4-アミノピリミジンなど)、アザウラシル、およびテトラアザペンタレン誘導体(例えば、3,6-ジメルカプト-1,4-ジフェニル-1H,4H-2,3a,5,6a-テトラアザペンタレン、および1,4-ジ(o-クロロフェニル)-3,6-ジメルカプト-1H,4H-2,3a,5,6a-テトラアザペンタレン)などがある。

## 【 0 1 2 6 】

本発明の色調剤は水溶液で添加することが好ましいが、水不溶性の場合はメタノール溶液、粉末、固体微粒子分散物などいかなる方法で添加してもよい。固体微粒子分散は公知の微細化手段(例えば、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミルなど)で行われる。また、固体微粒子分散する際に分散助剤を用いてもよい。

## 【 0 1 2 7 】

本発明における増感色素としてはハロゲン化銀粒子に吸着した際、所望の波長領域でハロゲン化銀粒子を分光増感できるもので有ればいかなるものでも良い。増感色素としては、シアニン色素、メロシアニン色素、コンプレックスシアニン色素、コンプレックスメロシアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、スチリル色素、ヘミシアニン色素、オキソノール色素、ヘミオキソノール色素等を用いることができる。本発明に使用される有用な増感色素は例えばRESEARCH DISCLOSURE Item17643IV-A項(1978年12月p.23)、同Item1831X項(1979年8月p.437)に記載もしくは引用された文献に記載されている。特に各種レーザーイメージャー、スキャナー、イメージセッターや製版カメラの光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。

## 【 0 1 2 8 】

赤色光への分光増感の例としては、He-Neレーザー、赤色半導体レーザーやLEDなどのいわゆる赤色光源に対しては、特開昭54-18726号に記載のI-1からI-38の化合物、特開平6-75322号に記載のI-1からI-35の化合物および特開平7-287338号に記載のI-1からI-34の化合物、特公昭55-39818号に記載の色素1から20、特開昭

62-284343号に記載のI-1からI-37の化合物および特開平7-287338号に記載のI-1からI-34の化合物などが有利に選択される。

# 【 0 1 2 9 】

750～1400nmの波長領域の半導体レーザー光源に対しては、シアニン、メロシアニン、スチリル、ヘミシアニン、オキソノール、ヘミオキソノールおよびキサントン色素を含む種々の既知の色素により、スペクトル的に有利に増感させることができる。有用なシアニン色素は、例えば、チアゾリン核、オキサゾリン核、ピロリン核、ピリジン核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核およびイミダゾール核などの塩基性核を有するシアニン色素である。有用なメロシアニン染料で好ましいものは、上記の塩基性核に加えて、チオヒダントイン核、ローダニン核、オキサゾリジンジオン核、チアゾリンジオン核、バルビツール酸核、チアゾリノン核、マロノニトリル核およびピラゾロン核などの酸性核も含む。上記のシアニンおよびメロシアニン色素において、イミノ基またはカルボキシル基を有するものが特に効果的である。例えば、米国特許3,761,279号、同3,719,495号、同3,877,943号、英国特許1,466,201号、同1,469,117号、同1,422,057号、特公平3-10391号、同6-52387号、特開平5-341432号、同6-194781号、同6-301141号に記載されたような既知の色素から適当に選択してよい。

# 【 0 1 3 0 】

本発明に用いられる色素の構造として特に好ましいものは、チオエーテル結合含有置換基を有するシアニン色素(例としては特開昭62-58239号、同3-138638号、同3-138642号、同4-255840号、同5-72659号、同5-72661号、同6-222491号、同2-230506号、同6-258757号、同6-317868号、同6-324425号、特表平7-500926号、米国特許5,541,054号に記載された色素)、カルボン酸基を有する色素(例としては特開平3-163440号、同6-301141号、米国特許5,441,899号に記載された色素)、メロシアニン色素、多核メロシアニン色素や多核シアニン色素(特開昭47-6329号、同49-105524号、同51-127719号、同52-80829号、同54-61517号、同59-214846号、同60-6750号、同63-159841号、特開平6-35109号、同6-59381号、同7-146537号、同7-146537号、特表平55-50111号、英国特許1,467,638号、米国特許5,281,515号に記載された色素)が挙げられる。

## 【 0 1 3 1 】

また、J-bandを形成する色素として米国特許5,510,236号、同3,871,887号の実施例5記載の色素、特開平2-96131号、特開昭59-48753号が開示されており、本発明に好ましく用いることができる。

## 【 0 1 3 2 】

これらの増感色素は単独に用いてもよく、2種以上組合せて用いてもよい。増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。有用な増感色素、強色増感を示す色素の組合せおよび強色増感を示す物質はResearch Disclosure 176巻17643(1978年12月発行)第23頁IVのJ項、あるいは特公昭49-25500号、同43-4933号、特開昭59-19032号、同59-192242号等に記載されている。

## 【 0 1 3 3 】

増感色素をハロゲン化銀乳剤中に添加させるには、それらを直接乳剤中に分散してもよいし、あるいは水、メタノール、エタノール、プロパノール、アセトン、メチルセルソルブ、2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール、2,2,2-トリフルオロエタノール、3-メトキシ-1-プロパノール、3-メトキシ-1-ブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、N,N-ジメチルホルムアミド等の溶媒の単独もしくは混合溶媒に溶解して乳剤に添加してもよい。

## 【 0 1 3 4 】

本発明における増感色素の使用量としては感度やカブリなどの性能に合わせて所望の量でよいが、画像形成層（感光性層）のハロゲン化銀1モル当たり $10^{-6}$ ～1モルが好ましく、 $10^{-4}$ ～ $10^{-1}$ モルがさらに好ましい。

## 【 0 1 3 5 】

本発明におけるハロゲン化銀乳剤または/および有機銀塩は、カブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体によって、付加的なカブリの生成に対して更に保護され、在庫貯蔵中における感度の低下に対して安定化することができる。単独または組合せて使用することができる適当なカブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体は、米国特許第2,131,038号および同第2,694,716号に記載のチアゾニウム塩、

米国特許第2,886,437号および同第2,444,605号に記載のアザインデン、米国特許第2,728,663号に記載の水銀塩、米国特許第3,287,135号に記載のウラゾール、米国特許第3,235,652号に記載のスルホカテコール、英国特許第623,448号に記載のオキシム、ニトロソ、ニトロインダゾール、米国特許第2,839,405号に記載の多価金属塩、米国特許第3,220,839号に記載のチウロニウム塩、ならびに米国特許第2,566,263号および同第2,597,915号に記載のパラジウム、白金および金塩、米国特許第4,108,665号および同第4,442,202号に記載のハロゲン置換有機化合物、米国特許第4,128,557号および同第4,137,079号、第4,138,365号および同第4,459,350号に記載のトリアジンならびに米国特許第4,411,985号に記載のリン化合物などがある。

## 【 0 1 3 6 】

本発明に好ましく用いられるカブリ防止剤はハロゲン放出プレカーサーである。特に好ましいのはハロゲン原子を2つ以上同一炭素原子に置換した有機ポリハロゲン化物であり、例えば、特開昭50-119624号、同50-120328号、同51-121332号、同54-58022号、同56-70543号、同56-99335号、同59-90842号、同61-129642号、同62-129845号、特開平6-208191号、同6-208193号、同7-5621号、同7-2781号、同8-15809号、米国特許第5,340,712号、同5,369,000号、同5,464,737号に開示されているような化合物が挙げられる。本発明に用いられるハロゲン放出プレカーサーは有機銀塩の銀1モル当たり、 $5 \times 10^{-5}$ ～0.5モル、好ましくは $2 \times 10^{-4}$ ～ $10^{-1}$ モルの範囲で用いられる。ハロゲン放出プレカーサーを2種類以上併用してもよい。ハロゲン放出プレカーサーは銀供給層、または感光性層に含有させることが好ましい。特に、銀供給層に含有させるのが好ましい。

## 【 0 1 3 7 】

本発明のカブリ防止剤は、溶液、粉末、固体微粒子分散物などいかなる方法で添加してもよいが、水不溶性物質の場合は水を分散媒とした固体微粒子分散物で添加することが好ましい。固体微粒子分散は公知の微細化手段(例えば、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミルなど)で行われる。また、固体微粒子分散する際に分散助剤を用いてもよい。

## 【 0 1 3 8 】

本発明における熱現像画像記録材料は高感度化やカブリ防止を目的として安息香酸類を含有しても良い。本発明の安息香酸類はいかなる安息香酸誘導体でもよいが、好ましい構造の例としては、米国特許4,784,939号、同4,152,160号、特開平9-329865号、同9-329864号、同9-291637号などに記載の化合物が挙げられる。本発明の安息香酸類は画像形成材料のいかなる部位に添加しても良いが、添加層としては画像形成層（感光性層）を有する面の層に添加することが好ましく、有機銀塩含有層に添加することがさらに好ましい。本発明の安息香酸類の添加時期としては塗布液調製のいかなる工程で行っても良く、有機銀塩含有層に添加する場合は有機銀塩調製時から塗布液調製時のいかなる工程でも良いが有機銀塩調製後から塗布直前が好ましい。本発明の安息香酸類の添加法としては粉末、溶液、微粒子分散物などいかなる方法で行っても良い。また、増感色素、還元剤、色調剤など他の添加物と混合した溶液として添加しても良い。本発明の安息香酸類の添加量としてはいかなる量でも良いが、銀1モル当たり1 $\mu$ モル以上2モル以下が好ましく、1 $\mu$ モル以上0.5モル以下がさらに好ましい。

## 【 0 1 3 9 】

本発明には現像を抑制あるいは促進させ現像を制御するため、あるいは分光増感効率を向上させるため、現像前後の保存性を向上させるためなどにメルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができる。

## 【 0 1 4 0 】

本発明にメルカプト化合物を使用する場合、いかなる構造のものでも良いが、Ar-SM、Ar-S-S-Arで表されるものが好ましい。式中、Mは水素原子またはアルカリ金属原子であり、Arは1個以上の窒素、イオウ、酸素、セレンウムもしくはテルリウム原子を有する芳香環基または縮合芳香環基である。好ましくは、これらの基中の複素芳香環はベンズイミダゾール、ナフスイミダゾール、ベンゾチアゾール、ナフトチアゾール、ベンズオキサゾール、ナフスオキサゾール、ベンゾセレナゾール、ベンゾテルラゾール、イミダゾール、オキサゾール、ピラゾール、トリアゾール、チアジアゾール、テトラゾール、トリアジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン、ピリジン、プリン、キノリンまたはキナゾリノンである。この複素芳香環は、例えば、ハロゲン（例えば、BrおよびCl）、ヒドロキシ、アミノ

、カルボキシ、アルキル(例えば、1個以上の炭素原子、好ましくは1～4個の炭素原子を有するもの)、アルコキシ(例えば、1個以上の炭素原子、好ましくは1～4個の炭素原子を有するもの)およびアリアル(置換基を有していてもよい)からなる置換基群から選択されるものを有してもよい。メルカプト置換複素芳香族化合物をととしては、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンズオキサゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプト-5-メチルベンズイミダゾール、6-エトキシ-2-メルカプトベンゾチアゾール、2,2'-ジチオビス-ベンゾチアゾール、3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、4,5-ジフェニル-2-イミダゾールチオール、2-メルカプトイミダゾール、1-エチル-2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトキノリン、8-メルカプトプリン、2-メルカプト-4(3H)-キナゾリノン、7-トリフルオロメチル-4-キノリンチオール、2,3,5,6-テトラクロロ-4-ピリジンチオール、4-アミノ-6-ヒドロキシ-2-メルカプトピリミジンモノヒドレート、2-アミノ-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール、3-アミノ-5-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、4-ヒドロキシ-2-メルカプトピリミジン、2-メルカプトピリミジン、4,6-ジアミノ-2-メルカプトピリミジン、2-メルカプト-4-メチルピリミジンヒドロクロリド、3-メルカプト-5-フェニル-1,2,4-トリアゾール、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、3-(5-メルカプトテトラゾール)-ベンゼンスルホン酸ナトリウム、N-メチル-N'-[3-(5-メルカプトテトラゾリル)フェニル]ウレア、2-メルカプト-4-フェニルオキサゾール、2-[3-(9-カルバゾリル)プロピルイミノ]-3-(2-メルカプトエチル)ベンゾチアゾリンなどが挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

#### 【0141】

これらのメルカプト化合物の添加量としては感光性乳剤層、または銀供給相中に銀1モル当たり0.0001～1.0モルの範囲が好ましく、さらに好ましくは、銀の1モル当たり0.001～0.3モルの量である。

#### 【0142】

本発明における画像記録材料は、可塑剤として多価アルコール(例えば、米国特許第2,960,404号に記載された種類のグリセリンおよびジオール)などを含むことができる。

## 【 0 1 4 3 】

本発明の画像記録材料は、重ね合わされたときの接着故障防止のため、表面保護層にマット剤を添加することが望ましい。マット剤は、一般に水に不溶性の有機または無機化合物の微粒子である。マット剤としては任意のものを使用でき、例えば米国特許第1,939,213号、同2,701,245号、同2,322,037号、同3,262,782号、同3,539,344号、同3,767,448号等の各明細書に記載の有機マット剤、同1,260,772号、同2,192,241号、同3,257,206号、同3,370,951号、同3,523,022号、同3,769,020号等の各明細書に記載の無機マット剤など当業界で良く知られたものを用いることができる。例えば具体的にはマット剤として用いることのできる有機化合物の例としては、水分散性ビニル重合体の例としてポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリル- $\alpha$ -メチルスチレン共重合体、ポリスチレン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、ポリビニルアセテート、ポリエチレンカーボネート、ポリテトラフルオロエチレンなど、セルロース誘導体の例としてはメチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネートなど、澱粉誘導体の例としてカルボキシ澱粉、カルボキシニトロフェニル澱粉、尿素-ホルムアルデヒド-澱粉反応物など、公知の硬化剤で硬化したゼラチンおよびコアセルバート硬化して微少カプセル中空粒体とした硬化ゼラチンなど好ましく用いることができる。無機化合物の例としては二酸化珪素、二酸化チタン、二酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、公知の方法で減感した塩化銀、同じく臭化銀、ガラス、珪藻土などを好ましく用いることができる。上記のマット剤は必要に応じて異なる種類の物質を混合して用いることができる。マット剤は保護層の表面に凹凸を形成し接触面積と小さくして、接着故障を防止する効果を有する。従って、その平均粒子サイズは保護層の厚みよりも大きいことが好ましいが、小さいものでも凝集体を形成して表面に突き出る場合もあるので、必ずしも保護層の厚みよりも大きいことが必須ではない。実用的には $1\mu\text{m}$ 以上が有用に使える範囲である。また、粒子サイズが大きすぎると画像形成層に沈みこんで画像形成を妨げピンホールを与える危険性が高くなる。実用的には $10\mu\text{m}$ 以下が有用に使える範囲である。従って、本発明では、マット剤の平均粒子サイズは $1\mu\text{m}$ 以上、 $10\mu\text{m}$



m以下が好ましい範囲である。また、マット剤の粒径分布は狭い方が望ましく、単分散度が10%以下が望ましい。マット剤作製時あるいは複数のマット剤の混合により、平均粒径、形状および粒径分布を必要に応じた状態にすることもできる。

## 【0144】

保護層が複数ある場合、一般に保護層は薄層であるのでいずれの保護層に添加してもマット剤の効果は得られるが、好ましくは最外表面層、あるいは外表面にできるだけ近い層に添加するのが良い。

## 【0145】

本発明の感光性層、および銀供給層の塗布液のpHは5.5～7.8の間に調整されているが、調整の際に用いられる酸はハロゲンを含まない酸であることが好ましい。保護層のpHは添加される薬品によって異なるが、2～7と比較的低いが、複数の保護層の場合、画像形成層に近い層は4～7、遠い層は2～5と低くするのが望ましい。

## 【0146】

本発明において、感光性層と銀供給層との間に剥離層を設けてもよい。該剥離層は、画像形成後に感光性層と銀供給層とを分離するのを容易にするための層である。剥離層としては、隣接する層のバインダーとの相溶性の小さなポリマーバインダーを用いることが望ましく、セルロースエステル類やセルロースエーテル類などのセルロース誘導体、ポリビニルアルコールや部分けん化ポリ酢酸ビニルなどのビニル誘導体、塩素化ポリエチレンなどのエチレン誘導体などが好ましい。層の厚みは、0.05～5.0 $\mu$ m、好ましくは0.1～2.0 $\mu$ mの厚みで用いるのが良い。

## 【0147】

本発明において透明支持体の場合、バック層は、所望の範囲での最大吸収が約0.3以上2.0以下であることが好ましい。所望の範囲が750～1400nmである場合には、650～360nmにおける光学濃度が0.005以上0.5未満であることが好ましく、さらに好ましくは0.001以上0.3未満の光学濃度を有するハレーション防止層であることが好ましい。所望の範囲が750nm以下である場合には、画像形成前の所望

範囲の最大吸収が0.3以上2.0以下であり、さらに画像形成後の360～650nmの光学濃度が0.005以上0.3未満になるようなハレーション防止層であることが好ましい。画像形成後の光学濃度を上記の範囲に下げる方法としては特に制限はないが、例えばベルギー特許第733,706号に記載されたように染料による濃度を加熱による消色で低下させる方法、特開昭54-17833号に記載の光照射による消色で濃度を低下させる方法等が挙げられる。

## 【 0 1 4 8 】

本発明でハレーション防止染料を使用する場合、このような染料は所望の範囲で目的の吸収を有し、処理後に可視領域での吸収が充分少なく、上記バック層の好ましい吸光度スペクトルの形状が得られればいかなる化合物でも良い。例えば以下に挙げるものが開示されているが本発明はこれに限定されるものではない。単独の染料としては特開昭59-56458号、特開平2-216140号、同7-13295号、同7-1432号、米国特許5,380,635号記載、特開平2-68539号公報第13頁左下欄1行目から同第14頁左下欄9行目、同3-24539号公報第14頁左下欄から同第16頁右下欄記載の化合物があり、処理で消色する染料としては特開昭52-139136号、同53-132334号、同56-501480号、同57-16060号、同57-68831号、同57-101835号、同59-182436号、特開平7-36145号、同7-199409号、特公昭48-33692号、同50-16648号、特公平2-41734号、米国特許4,088,497号、同4,283,487号、同4,548,896号、同5,187,049号がある。

## 【 0 1 4 9 】

本発明においてバック層の好適なバインダーは透明または半透明で、一般に無色であり、天然ポリマー、合成樹脂やポリマーおよびコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば：ゼラチン、アラビアゴム、ポリ(ビニルアルコール)、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリ(ビニルピロリドン)、カゼイン、デンプン、ポリ(アクリル酸)、ポリ(メチルメタクリル酸)、ポリ(塩化ビニル)、ポリ(メタクリル酸)、コポリ(スチレン-無水マレイン酸)、コポリ(スチレン-アクリロニトリル)、コポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(ビニルアセタール)類(例えば、ポリ(ビニルホルマール)およびポリ(ビニルブチラール))、ポリ(エステル)類、ポリ(ウレタン)類、フ

エノキシ樹脂、ポリ(塩化ビニリデン)、ポリ(エポキシド)類、ポリ(カーボネート)類、ポリ(ビニルアセテート)、セルロースエステル類、ポリ(アミド)類がある。バインダーは水または溶媒またはエマルジョンから被覆形成してもよい。

【 0 1 5 0 】

本発明のバック層用の全バインダー量は、 $0.01 \sim 10 \text{ g/m}^2$ 、より好ましくは $0.5 \sim 5 \text{ g/m}^2$ である。

【 0 1 5 1 】

本発明においてバック層にベック秒を低くするためにマット剤を添加するのは好ましい態様であり、ベック平滑度が2000秒以下10秒以上、さらに好ましくは1500秒以下50秒以上になるように粒子サイズや添加量を変えて調整することができる。ベック平滑度は、JIS P8119およびTAPPIT479より求められる。

【 0 1 5 2 】

本発明においては画像形成層を有する面および／またはその反対面の最表面層に滑り剤を含有させることが好ましい。

【 0 1 5 3 】

本発明における滑り剤とは、特に制限はなく物体表面に存在させた時に、存在させない場合に比べて物体表面の摩擦係数を減少させる化合物であればいずれでもよい。

【 0 1 5 4 】

本発明に用いられる滑り剤の代表的なものとしては例えば米国特許第3,042,522号、英国特許第955,061号、米国特許第3,080,317号、同第4,004,927号、同第4,047,958号、同第3,489,567号、英国特許第1,143,118号等に記載のシリコーン系滑り剤、米国特許第2,454,043号、同第2,732,305号、同第2,976,148号、同第3,206,311号、独国特許第1,284,295号、同第1,284,294号等に記載の高級脂肪酸系、アルコール系、酸アミド系滑り剤、英国特許第1,263,722号、米国特許第3,933,516号等に記載の金属石けん、米国特許第2,588,765号、同第3,121,060号、英国特許第1,198,387号等に記載のエステル系、エーテル系滑り剤、米国特許第3,502,473号、同第3,042,222号に記載のタウリン系滑り剤等がある。

【 0 1 5 5 】

好ましく用いられる滑り剤の具体例としては、セロゾール 524（主成分カルナバワックス）、ポリロン A, 393, H-481（主成分ポリエチレンワックス）、ハイミクロン G-110（主成分エチレンビスステアリン酸アマイド）、ハイミクロン G-270（主成分ステアリン酸アマイド）（以上、中京油脂（株）製）などがある。

【0156】

滑り剤の使用量は添加層のバインダー量の 0.1～50 質量%であり、好ましくは 0.5～30 質量%である。

【0157】

本発明の熱現像画像記録材料の構成について説明する。

本発明の好ましい層構成は次の構成である。

構成 1：支持体上に順次、次の層を有する。

1) 感光性層、2) 銀供給層、3) 保護層。

構成 2：支持体上に順次、次の層を有する。

1) 銀供給層、2) 感光性層、3) 保護層。

これらの層は順次塗布しても、同時重層塗布しても良い。構成 1 の場合、感光性層は、アルミニウム支持体の陽極酸化層の多孔性空隙の中に埋め込むこともできる。陽極酸化層のなかに感光性ハロゲン化銀粒子を埋め込んだ感光性シートは「富士フイルムアルフォトプレート」（富士写真フイルム（株）の商品名）として実用化されていて、陽極酸化層にハロゲン化銀粒子を導入する技術は、既存の技術である。この場合は、陽極酸化層にハロゲン化銀粒子を導入した後に、残りの層を同時重層するのが望ましい。

【0158】

本発明の画像形成は次のステップで行われる。

a. 画像露光：カメラにより面撮影又はレーザー光により走査露光する。

b. 熱現像：記録材料全体、又は感光層側の面を加熱し、現像反応を進め、銀供給層に現像銀を生成せしめる。

【0159】

本発明の画像形成層、バック層など各層には硬膜剤を用いても良い。硬膜剤の

例としては、米国特許4,281,060号、特開平6-208193号などに記載されているポリソシアネート類、米国特許4,791,042号などに記載されているエポキシ化合物類、特開昭62-89048号などに記載されているビニルスルホン系化合物類などが用いられる。

## 【 0 1 6 0 】

本発明には塗布性改良などを目的として界面活性剤を用いても良い。界面活性剤の例としては、ノニオン系、アニオン系、フッ素系などいかなるものも適宜用いられる。具体的には、特開昭62-170950号、米国特許5,380,644号などに記載のフッ素系高分子界面活性剤、特開昭60-244945号、特開昭63-188135号などに記載のフッ素系界面活性剤、米国特許3,885,965号などに記載のポリシロキサン系界面活性剤、特開平6-301140号などに記載のポリアルキレンオキサイドやアニオン系界面活性剤などが挙げられる。

## 【 0 1 6 1 】

本発明における熱現像写真乳剤は、浸漬コーティング、エアナイフコーティング、フローコーティングまたは、米国特許第2,681,294号に記載の種類のホッパーを用いる押出コーティングを含む種々のコーティング操作により被覆することができる。所望により、米国特許第2,761,791号および英国特許第837,095号に記載の方法により2層またはそれ以上の層を同時に被覆することができる。

## 【 0 1 6 2 】

本発明の熱現像画像記録材料はいかなる方法で現像されても良いが、通常イメージワイズに露光した画像記録材料を昇温して現像される。用いられる熱現像機の好ましい態様としては、熱現像画像記録材料をヒートローラーやヒートドラムなどの熱源に接触させるタイプとして特公平5-56499号、特許公報第684453号、特開平9-292695号、特開平9-297385号および国際特許W O 95/30934号に記載の熱現像機、非接触型のタイプとして特開平7-13294号、国際特許W O 97/28489号、同97/28488号および同97/28487号に記載の熱現像機がある。特に好ましい態様としては非接触型の熱現像機である。好ましい現像温度としては80～250℃であり、さらに好ましくは100～140℃である。現像時間としては1～180秒が好ましく、10～90秒がさらに好ましい。

【0163】

本発明の熱現像画像記録材料の前述の熱現像時の寸法変化による処理ムラ、物理的ベコを防止する方法として、80℃以上115℃未満（好ましくは113℃以下）の温度で画像が出ないようにして5秒以上加熱した後、110℃以上（好ましくは130℃以下）で熱現像して画像形成させる方法（いわゆる多段階加熱方法）が有効である。

【0164】

また、熱現像後の冷却は徐々に行うのが好ましく、現像温度から70℃までの冷却速度は200℃/min以下で、好ましくは150～50℃/minである。

【0165】

本発明の画像記録材料はいかなる方法で露光されても良いが、露光光源としてレーザー光が好ましい。本発明によるレーザー光としては、ガスレーザー、YAGレーザー、色素レーザー、半導体レーザーなどが好ましい。また、半導体レーザーと第2高調波発生素子などを用いることもできる。

【0166】

本発明の画像記録材料は露光時のヘイズが低く、干渉縞が発生しやすい傾向にある。この干渉縞発生防止技術としては、特開平5-113548号などに開示されているレーザー光を画像記録材料に対して斜めに入光させる技術や、W095/31754号などに開示されているマルチモードレーザーを利用する方法が知られており、これらの技術を用いることが好ましい。

【0167】

本発明の画像記録材料を露光するにはSPIE vol.169 Laser Printing 116-128頁(1979)、特開平4-51043号、W095/31754号などに開示されているようにレーザー光が重なるように露光し、走査線が見えないようにすることが好ましい。

【0168】

【実施例】

以下、本発明を実施例によって具体的に説明する。

始めに、実施例に用いた材料について説明する。

<バック層を設け、熱処理した支持体の作成>

厚み 250  $\mu\text{m}$  の PET ベースに次の層を設けた。

(下塗り層の塗布)

PET ベースの一方の面に次の下塗り層 (a) と下塗り層 (b) とを塗布し、それぞれ 180°C、4 分間乾燥した。

下塗り層 (a)

ポリマーラテックス V-5

コア部 90 質量%、シェル部 10 質量%のコアシェルタイプのラテックスで、  
コア部 塩化ビニリデン/メチルアクリレート/メチルメタクリレート/アクリ  
ロニトリル/アクリル酸 = 93/3/3/0.9/0.1 (質量%)

シェル部 塩化ビニリデン/メチルアクリレート/メチルメタクリレート/アク  
リロニトリル/アクリル酸 = 88/3/3/3/3 (質量%) 重量平均分子量 3  
8000 固形分量 3.0  $\text{g}/\text{m}^2$

2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジン 23  $\text{mg}/\text{m}^2$

マット剤 (ポリスチレン、平均粒子径 2.4  $\mu\text{m}$ ) 1.5  $\text{mg}/\text{m}^2$

【0169】

下塗り層 (b)

アルカリ処理ゼラチン

( $\text{Ca}^{2+}$  含量 30 ppm、ゼリー強度 230 g) 83  $\text{mg}/\text{m}^2$

化合物 A 1  $\text{mg}/\text{m}^2$

化合物 H 2  $\text{mg}/\text{m}^2$

メチルセルロース 4  $\text{mg}/\text{m}^2$

化合物 I 3  $\text{mg}/\text{m}^2$

(バック層の塗布)

PET ベースのもう一方の面に次のバック層を設けた。

バック第一層

ジュリマー ET-410 (日本純薬 (株) 製) 38  $\text{mg}/\text{m}^2$

$\text{SnO}_2/\text{Sb}$  (重量比 9/1、石原産業 (株) 製の針状粒子で、商品名 FS  
-10D) 200  $\text{mg}/\text{m}^2$

染料-A 20  $\text{mg}/\text{m}^2$

マツト剤（ポリメチルメタクリレート粒子、平均粒子サイズ  $5\ \mu\text{m}$ ）

$10\ \text{mg}/\text{m}^2$

架橋剤（デナコール EX-614B、ナガセ化成工業（株）製）

$13\ \text{mg}/\text{m}^2$

【0170】

バック第二層

ラテックスバインダー（ケミパール S-120、三井石油化学（株）製）

$500\ \text{mg}/\text{m}^2$

コロイダルシリカ（スノーテックス-C、（日産化学（株）製）

$40\ \text{mg}/\text{m}^2$

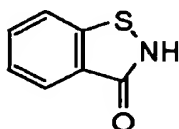
架橋剤（デナコール EX-614B、ナガセ化成工業（株）製）

$30\ \text{mg}/\text{m}^2$

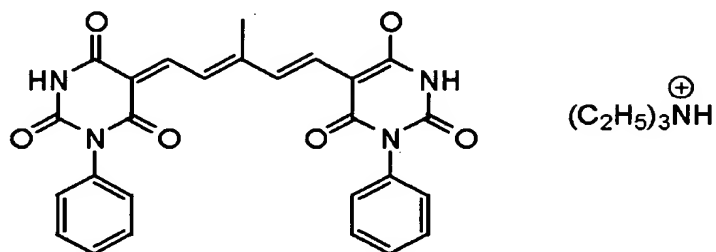
【0171】

【化15】

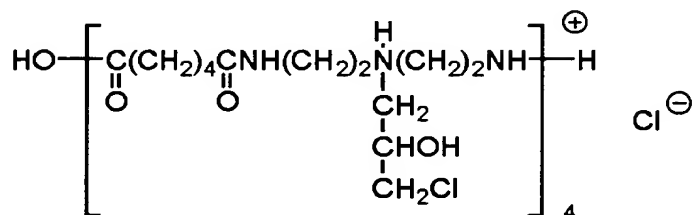
化合物A



染料A



化合物H



化合物-1  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{H}$

両バック層は逐次塗布し、それぞれ  $180^\circ\text{C}$ 、4分間乾燥した。



## 【0172】

## (支持体の熱処理)

下塗り層、およびバック層を塗布し、乾燥した後、張力  $5 \text{ kg/cm}^2$ 、温度  $130^\circ\text{C}$  で10分間の第一熱処理、続いて張力  $10 \text{ kg/cm}^2$ 、温度  $40^\circ\text{C}$  で15秒の第二熱処理を行った。

## 【0173】

## &lt;感光性ハロゲン化銀乳剤の調製&gt;

水  $700 \text{ ml}$  にフタル化ゼラチン  $11 \text{ g}$ 、臭化カリウム  $30 \text{ mg}$ 、およびチオスルホン酸ナトリウム  $10 \text{ mg}$  を溶解して温度  $35^\circ\text{C}$  にして、 $\text{pH } 5.0$  に合わせた後、硝酸銀  $18.6 \text{ g}$  を含む水溶液  $159 \text{ ml}$  と臭化カリウムを1モル/リットル含む水溶液を  $\text{pAg } 7.7$  に保ちながらコントロールダブルジェット法で6.5分間かけて添加した。ついで、硝酸銀  $55.4 \text{ g}$  を含む水溶液  $476 \text{ ml}$  と臭化カリウムを1モル/リットル含む水溶液を  $\text{pAg } 7.7$  に保ちながらコントロールダブルジェット法で30分間かけて添加した後、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン  $1 \text{ g}$  を添加し、さらに  $\text{pH}$  を下げて凝集沈降させ、脱塩処理した。その後、フェノキシエタノール  $0.1 \text{ g}$  を加え、 $\text{pH } 5.9$ 、 $\text{pAg } 8.2$  に調整し、臭化銀粒子（平均粒子サイズ  $0.12 \mu\text{m}$ 、投影面積直径変動係数  $8\%$ 、 $(100)$  面比率  $88\%$  の立方体粒子）の調整を終えた。

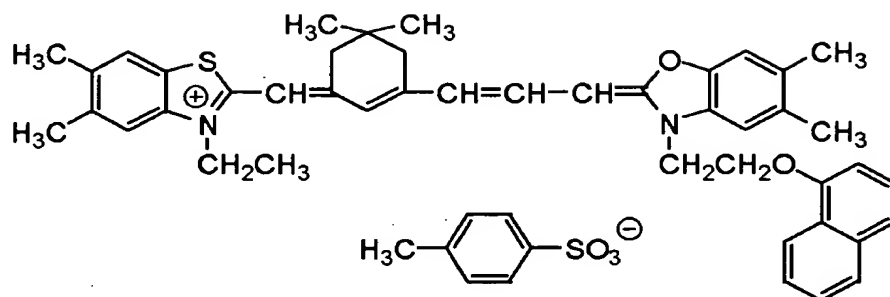
## 【0174】

こうして得たハロゲン化銀粒子を  $60^\circ\text{C}$  に昇温して、銀1モル当たりチオスルホン酸ナトリウム  $8.5 \times 10^{-4}$  モル添加し、120分間熟成した後、 $40^\circ\text{C}$  に急冷して  $1 \times 10^{-5}$  モルの増感色素Aと  $5 \times 10^{-5}$  モルの化合物B、および  $5 \times 10^{-5}$  モルのN-メチル-N'-{3-(メルカプトテトラゾリル)フェニル}ウレア、化合物Aを  $100 \text{ ppm}$  添加し、 $30^\circ\text{C}$  に急冷してハロゲン化銀乳剤Aを得た。

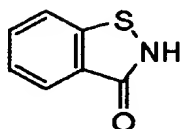
## 【0175】

## 【化16】

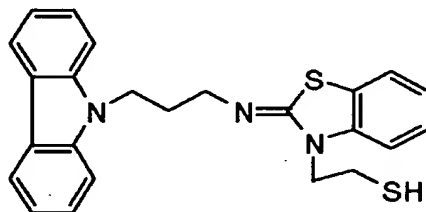
## 増感色素 A



## 化合物 A



## 化合物 B



## 【0176】

## ＜有機酸銀分散物 A の調製＞

ステアリン酸 4.4 g、ベヘン酸 39.4 g、蒸留水 770 ml を 90℃ で攪拌しながら 1N-NaOH 水溶液 103 ml を添加し、240 分間反応させた後、75℃ に降温した。ついで、硝酸銀 19.2 g 含む水溶液 112.5 ml を 45 秒かけて添加し、そのまま 20 分間放置し、30℃ に降温した。次に、吸引濾過によって固形分を濾別し、濾水の電気伝導度が  $30 \mu\text{S}/\text{cm}$  になるまで水洗した。こうして得た固形分にポリビニルアルコール 10 質量% 水溶液 100 ml を添加し、さらに総重量が 270 g になるように水を加えた。次に、自動乳鉢で粗分散してから、分散機“ナノマイザー”（ナノマイザ（株）製）を用いて衝突時の圧力  $1000 \text{ kg}/\text{cm}^2$  で分散し、平均短径  $0.04 \mu\text{m}$ 、平均長径  $0.8 \mu\text{m}$ 、変動係数 30% の針状粒子分散物を得た。

## 【0177】

## ＜還元剤分散物の調製＞

1、1-ビス（2-ヒドロキシー-3、5-ジメチルフェニル）-3、5、5-トリメチルヘキサン 250 g とポリビニルアルコール 125 g に水 600 g を添

加し、良く混合しスラリーを作成した。このスラリーを分散ビーズ（平均直径 0.5 mm のジルコニア粒）840 g とともにベッセルに入れ、分散機サンドミル（1/4 G サンドグラインダーミル、アイメックス（株）製）で 5 時間分散し、平均粒子サイズ 0.5  $\mu$ m の還元剤分散物を得た。

【0178】

#### <フタラジン誘導体可溶化液の調製>

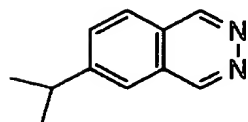
次の割合で混合攪拌して次のフタラジン誘導体 A の可溶化液 A を作成した。

可溶化液 A

フタラジン誘導体 A	25 g
レオポール BX （竹本油脂（株）の商品名、トリイソプロピルナフタレンスルホンサンソーダ）	2.1 g
ポリビニルアルコール（クラレ（株）の PVA-217）（20% 水溶液）	100 g
水	373 g

【0179】

【化 17】



【0180】

#### <電子伝達剤の分散物の調製>

電子伝達剤 N-1 を 10 g に、クラレポバール # 217（クラレ（株）の商品名）2.5 g、水 87.5 g の比率で混合し、上記の還元剤と同様にジルコニアビーズで分散し、平均粒子サイズ 0.3  $\mu$ m の分散物を得た。

【0181】

#### <有機ポリハロゲン化合物の固体微粒子分散物の調製>

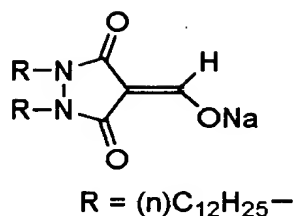
有機ポリハロゲン化合物 A 30 g に対してヒドロキシプロピルメチルセルロース 0.5 g、化合物 C 0.5 g と、水 88.5 g を添加し良く攪拌してスラリーとして 3 時間放置した。その後、還元剤固体微粒子分散物の調製と同様にして、固

体微粒子分散物を調製した。粒子径は、粒子の80質量%が0.3 μm以上1.0 μm以下であった。

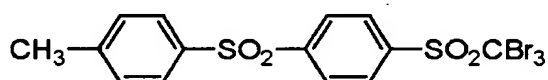
【0182】

【化18】

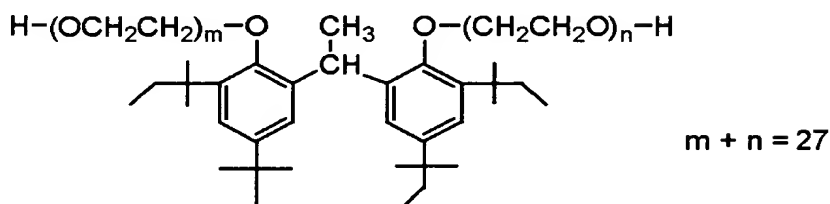
電子伝達剤N-1



有機ポリハロゲン化合物A



化合物C



【0183】

<実施例1>

前記バック／下塗り層のついたPET支持体の下塗り層(a)、(b)のついた側に下記の銀供給層、感光性層、保護層を同時重層塗布した。

(銀供給層の調製と塗布)

上記の有機酸銀分散物85g、還元剤分散物29g、Lacstar#3307B(大日本インキ化学工業(株)製、SBRラテックス;Tg13℃、49質量%)46g、クラレポパールMP-20310質量%を6g、フタラジン誘導体可溶化液Aが13g、有機ポリハロゲン化合物分散物10g、本発明の電子伝達剤の分散物7.4g、5-メチルベンゾトリアゾール0.07g、染料Aを

6 mg、さらに水 25 g を加えて良く混合した。塗布銀量が  $1.0 \text{ g/m}^2$  になるように塗布した。

## 【0184】

(感光性層塗布液の調製と塗布)

感光性ハロゲン化銀乳剤 A 33 g、還元剤分散物 47 g、Lacstar # 3307B (大日本インキ化学工業(株)製、SBRラテックス;  $T_g 13^\circ\text{C}$ 、49質量%) 23 g、クラレポパール MP-203 10質量%を 10 g、5-メチルベンゾトリアゾール 0.03 g、染料Aを 12 mg、さらに水 10 g を加えて良く混合した。塗布銀量が  $0.15 \text{ g/m}^2$  になるように銀供給層の上に塗布した。

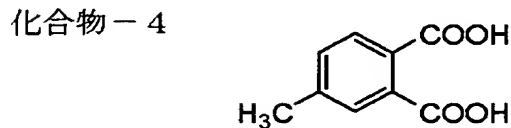
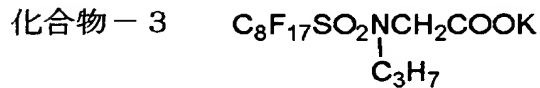
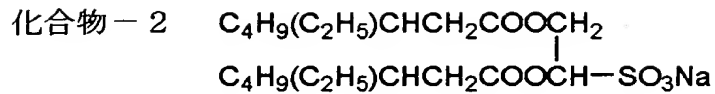
## 【0185】

(保護層の調製と塗布)

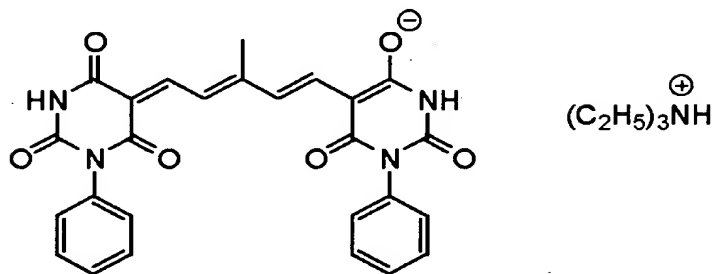
固形分 27.5% のポリマーラテックス (メチルメタクリレート/スチレン/2-エチルヘキシルアクリレート/2-ヒドロキシエチルメタクリレートメタアクリル 59/9/26/5/1 の共重合体でガラス転移温度  $55^\circ\text{C}$ ) 109 g に  $\text{H}_2\text{O}$  3.75 g を加え、造膜助剤としてベンジルアルコール 4.5 g、化合物 2 0.45 g、化合物 3 0.125 g、化合物 4 0.0125 モル、およびポリビニルアルコール (クラレ(株)製、PVA-217) 2.25 g を加え、さらに  $\text{H}_2\text{O}$  を加えて、150 g とし、塗布液とした。感光性層の上に、ポリマーラテックスの塗布量が  $2.0 \text{ g/m}^2$  になるように塗布した。

## 【0186】

【化 1 9】



染料 A



【 0 1 8 7 】

3 層を同時重層塗布し、塗布後、6 0℃で2 分間乾燥した。  
 得られた試料をサンプル 1 とする。

【 0 1 8 8 】

< 比較サンプル A の作成 >

(感光性有機酸銀層塗布液の調製と塗布)

本発明のサンプル 1 において、感光性層と銀供給層とを除き、代わりに次の感光性ハロゲン化銀を含む有機酸銀の塗布液を調製し、塗布した。

上記の有機酸銀分散物 1 0 0 g、還元剤分散物 1 0 g、L a c s t a r # 3 3 0 7 B (大日本インキ化学工業 (株) 製、S B R ラテックス; T g 1 3℃、4 9 質量%) 4 0 g、クラレポパール M P - 2 0 3 1 0 質量%を 4 0 g、ハロゲン化銀乳剤 A 2 0 g、フタラジン誘導体可溶化液 A が 1 0 g、有機ポリハロゲン化物分散物 5 g、電子伝達剤 N-1 分散物 8. 7 g、5-メチルベンゾトリアゾ-

ル 0. 0 1 g、磷酸 2 水素ナトリウム 2 m g、染料 A を 6 m g、さらに水 1 0 0 g を加えて良く混合した。塗布銀量が  $1. 5 \text{ g} / \text{m}^2$  になるように塗布した。

#### 【 0 1 8 9 】

保護層と感光性有機酸銀層とを同時重層塗布し、6 0 °C で 2 分間乾燥した。これを比較サンプル A とする。すなわち、比較サンプル A は従来のハロゲン化銀と有機酸銀とを同一層に含有する。

#### 【 0 1 9 0 】

##### < 比較サンプル B の作成 >

本発明のサンプル 1 において、銀供給層から電子伝達剤を除去し、その他はサンプル 1 と同様にして、比較サンプル B を作成した。すなわち、比較サンプル B はハロゲン化銀を含有する感光性層と有機酸銀を含有しハロゲン化銀を含まない非感光性の銀供給層とに分かれた構成で、但し、電子伝達剤を含まないサンプルである。

#### 【 0 1 9 1 】

##### < 現像銀の形態観察 >

本発明のサンプル 1 と比較サンプル A、および B を 7 8 0 nm にピークをもつ干涉フィルターと濃度差 0. 1 の階段濃度ウェッジを介して、発光時間  $1 0^{-6}$  秒のキセノンフラッシュ光で露光し、1 1 9 °C、2 0 ~ 4 0 秒間、熱現像処理を行った。それぞれのサンプルについて、未露光部のかぶり濃度と露光部の最高濃度  $D_{\text{MAX}}$  とを測定した。本発明のサンプル 1 は 4 0 秒で安定した画像が生成し、未露光部の光学濃度は 0. 1 2、 $D_{\text{MAX}}$  は 2. 7 7 と高い値であった。比較サンプル A は 2 0 秒で安定した画像を生成し、未露光部の光学濃度は 0. 1 4、 $D_{\text{MAX}}$  は 3. 0 1 とサンプル 1 同様に高い値であった。比較サンプル B では 4 0 秒現像しても殆ど画像が生成せず、未露光部、露光部とも 0. 1 2 であった。露光部画像の生成が安定という意味は、未露光部のかぶり濃度が上昇せずに露光部の画像濃度が高くなる時間範囲を示す。

画像が得られたサンプル 1 と比較サンプル A の現像後の断面を走査型電子顕微鏡で観察した。貼付写真である図 1 及び図 2 が本発明のサンプルの熱現像前、及び熱現像後の断面写真を示し、添付写真 2 である図 3 及び図 4 が比較サンプル A

の熱現像前、及び熱現像後の断面写真を示す。撮影倍率は、いずれも3000倍である。写真で明らかなように、本発明のサンプルでは、感光性に僅かな現像の生成とその下層の銀供給層における現像銀の生成が観察された。一方、比較サンプルAでは、現像銀が有機酸銀層全体にわたって生成した。写真は添付していないが、本発明のサンプル1の現像時間20秒、および30秒における断面写真を観察したところ、現像時間が短いときは、感光性層に近い領域のみが現像され、現像時間が長くなるにつれて、次第に現像される領域が下層に及んでいくことが観察された。

## 【0192】

## ＜その他の写真性能の比較＞

本発明のサンプル1と比較サンプルAについて、写真感度、および高温、高湿下に保存されたときの写真性能の変化を調べた。熱現像条件は上記のそれぞれのサンプルの最適条件で行なった。強制的な保存条件は、50℃、相対湿度40%、3日、および50℃、相対湿度75%、3日で試験した。感度S(0.3)は、濃度0.3を与える露光量の逆数の対数値で、比較サンプルAを基準にして相対値で示した。階調G(gradation)は、特性曲線の濃度0.5と1.5の点を結んだ直線の傾きで表した。

結果を表1に示した。

## 【0193】

【表1】

サンプル名	保存条件	かぶり	S (0.3)	G
サンプル1	初期値	0.12	+0.25	15.3
	50℃, 40% RH, 3day	0.12	+0.25	15.7
	s			
	50℃, 75% RH, 3day	0.14	+0.29	17.2
	s			
比較サンプルB	初期値	0.14	±0 (基準)	17.1
	50℃, 40% RH, 3day	0.18	+0.02	16.6
	s			
	50℃, 75% RH, 3day	0.33	-0.14	12.8
	s			

表1の結果より、本発明のサンプルは次の顕著な効果が明らかである；



- 1) 初期感度が、比較サンプルより 0.25 と約 1.8 倍高い。
- 2) 初期かぶりが低い。
- 3) 強制条件下に保存されたときのかぶりの増加が少ない。
- 4) 50℃, 75%RH, 3 days で比較サンプルは低感下し、階調が軟調子下するのに対して変化が少ない。

【0194】

以上のように、本発明の構成によって、熱現像による現像銀の膜内での生成位置が従来の構成とは全く異なること、また、写真性能の向上、および保存安定性が高くなるなどの特徴を有することが明らかになった。

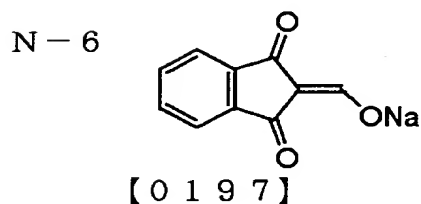
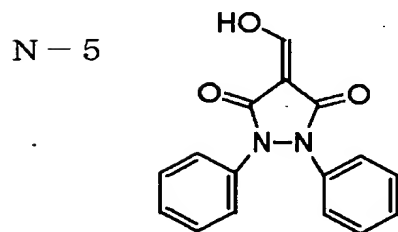
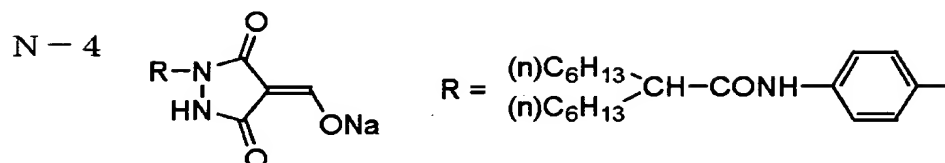
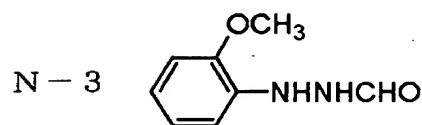
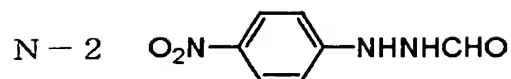
【0195】

#### <実施例 2>

実施例 1 において、電子伝達剤 N-1 に変えて、N-2～N-6 を用いたサンプル 2～6 を作成した。実施例 1 と同様に評価した結果、サンプル 1 と同様の本発明の効果を得た。

【0196】

【化 20】



<実施例 3>

実施例 1 において、電子伝達剤 N-1 の添加量の 10% を感光性層に添加し、銀供給層には 90% を添加した。性能はサンプル 1 と同様であった。

【0198】

<実施例 4>

(バック面を有した支持体の作成)

ポリビニルブチラール (電気化学工業 (株) 製デンカブチラール #4000-2) 6 g、シルデックス H121 (洞海化学社製真球状シリカ平均サイズ 12  $\mu m$ ) 0.2 g、シルデックス H51 (洞海化学社製真球状シリカ平均サイズ 5  $\mu m$ ) 0.2 g、0.1 g のメガファックス F-176P、2-プロパノール 6

4 g に攪拌しながら添加し溶解および混合させた。さらに、420 mg の染料 A とメタノール 10 g とアセトン 20 g に溶かした混合溶液および 3-イソシアナトメチルー 3, 5, 5-トリメチルヘキシルイソシアネート 0.8 g を酢酸エチル 6 g に溶かした溶液を添加し塗布液を調製した。

両面が塩化ビニリデンを含む防湿下塗りからなる厚み 250  $\mu$ m のポリエチレンテレフタレートフィルム上にバック面塗布液を 780 nm の光学濃度 0.7 となるように塗布した。

## 【0199】

こうして得られた支持体の上に、下記の感光性層、銀供給層、および保護層を順次塗布した。

## 【0200】

## (ハロゲン化銀粒子 B の調製)

水 900 ml にイナートゼラチン 7.5 g および臭化カリウム 10 mg を溶解して温度 35℃ にて pH を 3.0 に合わせた後、硝酸銀 74 g を含む水溶液 370 ml と臭化カリウムと沃化カリウムとを 94 : 6 のモル比で含み  $K_3[IrCl_6]$  を含む水溶液を pAg 7.7 に保ちながらコントロールダブルジェット法で 10 分間かけて添加した。 $[IrCl_6]^{-3}$  は銀 1 モルに対して  $3 \times 10^{-7}$  モルになるように添加した。その後 4-ヒドロキシ-6-メチル 1, 3, 3a, 7-テトラザインデン 0.3 g を添加し、NaOH で pH を 5 に調整して平均サイズ 0.06  $\mu$ m 投影面積変動係数 8%、{100} 面比率 87% の立方体沃臭化銀粒子を得た。この乳剤にゼラチン凝集剤を用いて凝集沈降させ脱塩処理後フェノキシエタノール 0.1 g を加え、pH 5.9、pAg 7.5 に調製した。

## 【0201】

## (有機酸銀乳剤 B の調製)

ベヘン酸 10.6 g、蒸留水 300 ml を 90℃ で 15 分間混合し、激しく攪拌しながら 1 N-NaOH 水溶液 31.1 ml を 15 分かけて添加し、そのまま 1 時間放置した後、30℃ に降温した。次に、1 N-リン酸水溶液 7 ml を添加し、より激しく攪拌しながら N-ブロモスクシンイミド (C-2) 0.13 g を添加した後、あらかじめ調製したハロゲン化銀粒子 A をハロゲン化銀量が 2.5 mモ

ルとなるように添加した。さらに、1N-硝酸銀水溶液25mlを2分かけて連続添加し、そのまま90分間攪拌し続けた。この水系混合物にポリ酢酸ビニルの1.2質量%の酢酸ブチル溶液37gを添加して分散物のフロックを形成後、水を取り除き、更に2回の水洗と水の除去を行った後、ポリビニルブチラール（電気化学工業（株）製デンカブチラール#3000-K）の2.5質量%の酢酸ブチルとイソプロピルアルコール1:2混合溶液20gを攪拌しながら加えた後、こうして得られたゲル状の有機酸、ハロゲン化銀の混合物にポリビニルブチラール（電気化学工業（株）製デンカブチラール#4000-2）7.8g、2-ブタノン57gを添加しホモジナイザーで分散し、ペヘン酸銀塩乳剤（平均短径0.04 $\mu$ m、平均長径1 $\mu$ m、変動係数30%の針状粒子）を得た。

## 【0202】

## （銀供給層の塗布）

上記で得た有機酸銀乳剤Bに銀1モル当たり以下の量となるように各薬品を添加した。25℃でフェニルチオスルホン酸ナトリウム10mg、4-クロロベンゾフェノン-2-カルボン酸（C-3）21.5gと2-ブタノン580g、ジメチルホルムアミド220gを攪拌しながら添加し3時間放置した。ついで、4,6-ジトリクロロメチル-2-フェニルトリアジン（C-4）4g、1,1-ビス（2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル）-3,5,5-トリメチルヘキサン（C-5）170g、テトラクロロフタル酸（C-7）5g、フタラジン（C-6）15g、電子伝達剤N-8を0.6g、メガファックスF-176P（大日本インキ化学工業（株）製フッ素系界面活性剤）1.1g、2-ブタノン590g、メチルイソブチルケトン10gを攪拌しながら添加した。こうして得られた塗布液を塗布銀量が0.5g/m<sup>2</sup>になるように塗布し、乾燥した。

## 【0203】

## （感光性層の塗布）

上記で得たハロゲン化銀乳剤Bに銀1モル当たり以下の量となるように各薬品を添加した。25℃でフェニルチオスルホン酸ナトリウム10mg、増感色素Aを25mg、増感色素Bを20mg、増感色素Cを18mg、2-メルカプト-5-メチルベンゾイミダゾール（C-1）2g、2-ブタノン580g、ジメチル

ホルムアミド 220g を攪拌しながら添加し 3 時間放置した。ついで、1, 1-ビス(2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-3, 5, 5-トリメチルヘキサン (C-5) 170g、メガファックス F-176P (大日本インキ化学工業 (株) 製フッ素系界面活性剤) 1.1g、2-ブタノン 590g、メチルイソブチルケトン 10g を攪拌しながら添加した。こうして得られた塗布液を、塗布銀量が  $0.10 \text{ g/m}^2$  になるように塗布し、乾燥した。

【0204】

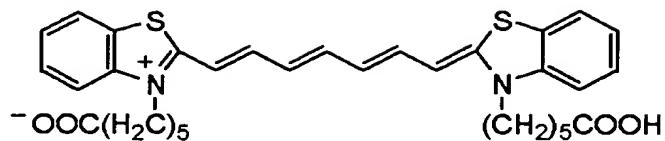
(乳剤面保護層塗布の塗布)

CAB 171-15S (イーストマンケミカル (株) 製酢酸酪酸セルローズ) 75g、4-メチルフタル酸 (C-8) 5.7g、テトラクロロフタル酸無水物 (C-9) 1.5g、トリブロモメチルスルフォニルベンゼン (C-12) 8g、2-トリブロモメチルスルフォニルベンゾチアゾール (C-10) 6g、フタラゾン (C-11) 3g、0.3g のメガファックス F-176P、シルデックス H31 (洞海化学社製真球状シリカ平均サイズ  $3 \mu\text{m}$ ) 2g、sumidur N3500 (住友バイエルウレタン社製ポリイソシアネート) 6g を 2-ブタノン 3070g と酢酸エチル 30g に溶解したものを調製した。こうして得られた塗布液を CAB 171-15S の塗布量が  $3 \mu\text{m}$  になるように塗布し、乾燥した。

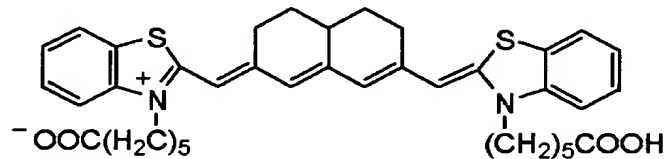
【0205】

【化 21】

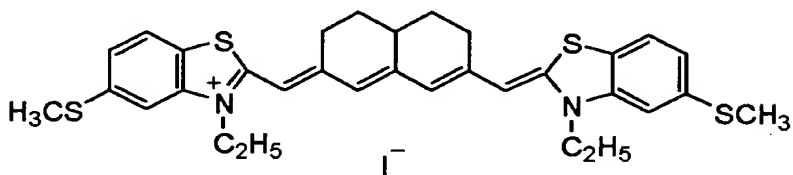
増感色素 (A)



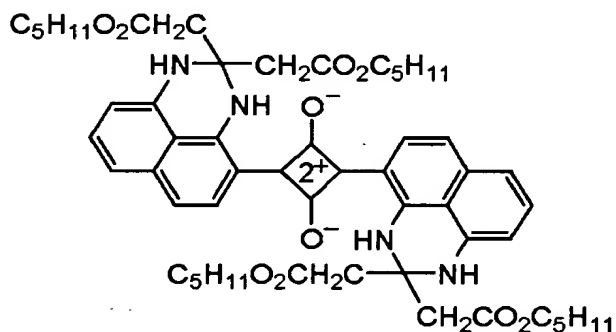
増感色素 (B)



増感色素 (C)



染料 (A)



【0206】

(露光、現像)

780nmにピークを持つ干渉フィルターを介し、ステップウェッジを通して発光時間 $10^{-4}$ secのキセノンフラッシュ光で露光し、117℃で25秒間処理(現像)した。かぶり0.09、階調Gが13.8で、サンプル1同様に保存安定性の良好な熱現像画像記録材料が得られた。

【0207】

【発明の効果】

本発明によれば、高感度で、保存安定性の良好な熱現像画像記録材料が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の一実施例に係る熱現像記録材料の熱現像前の断面を示す走査型電子顕微鏡写真であり、撮影倍率は 3, 0 0 0 倍である。

【図 2】

本発明の一実施例に係る熱現像記録材料の熱現像後の断面を示す走査型電子顕微鏡写真であり、撮影倍率 3, 0 0 0 倍である。

【図 3】

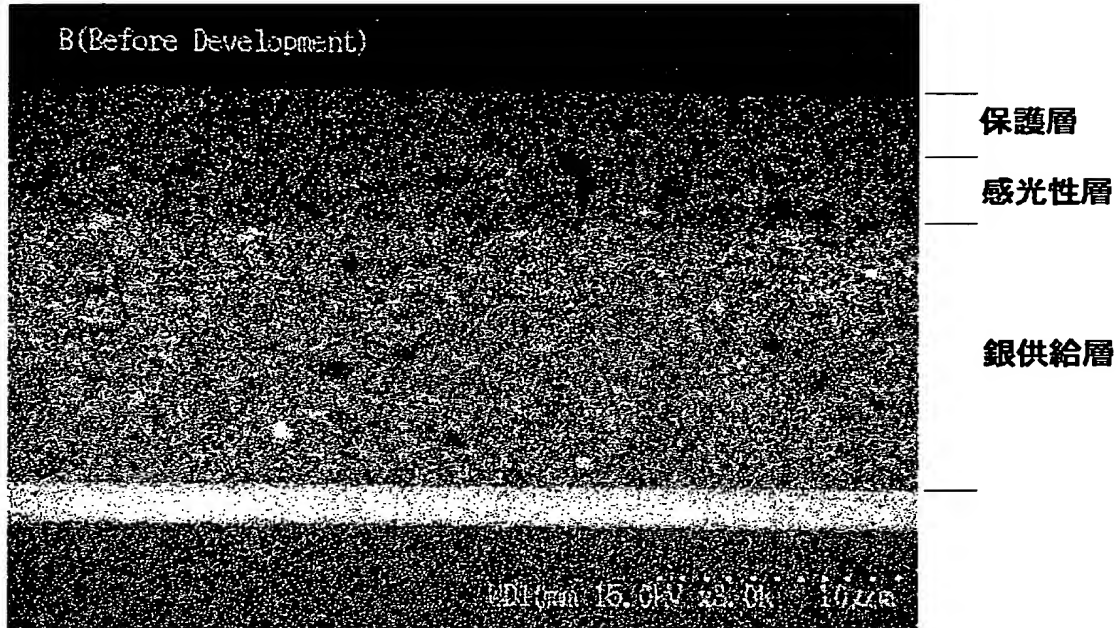
比較サンプルとしての熱現像記録材料の熱現像前の断面を示す走査型電子顕微鏡写真であり、撮影倍率は 3, 0 0 0 倍である。

【図 4】

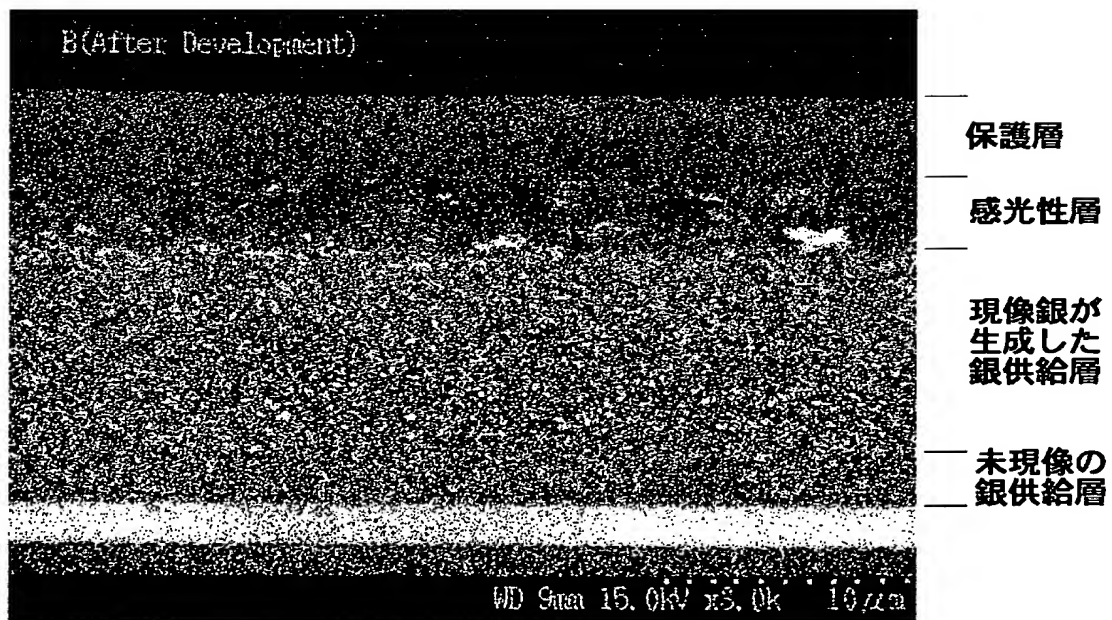
比較サンプルとしての熱現像記録材料の熱現像後の断面を示す走査型電子顕微鏡写真であり、撮影倍率 3, 0 0 0 倍である。

【書類名】 図面

【図 1】

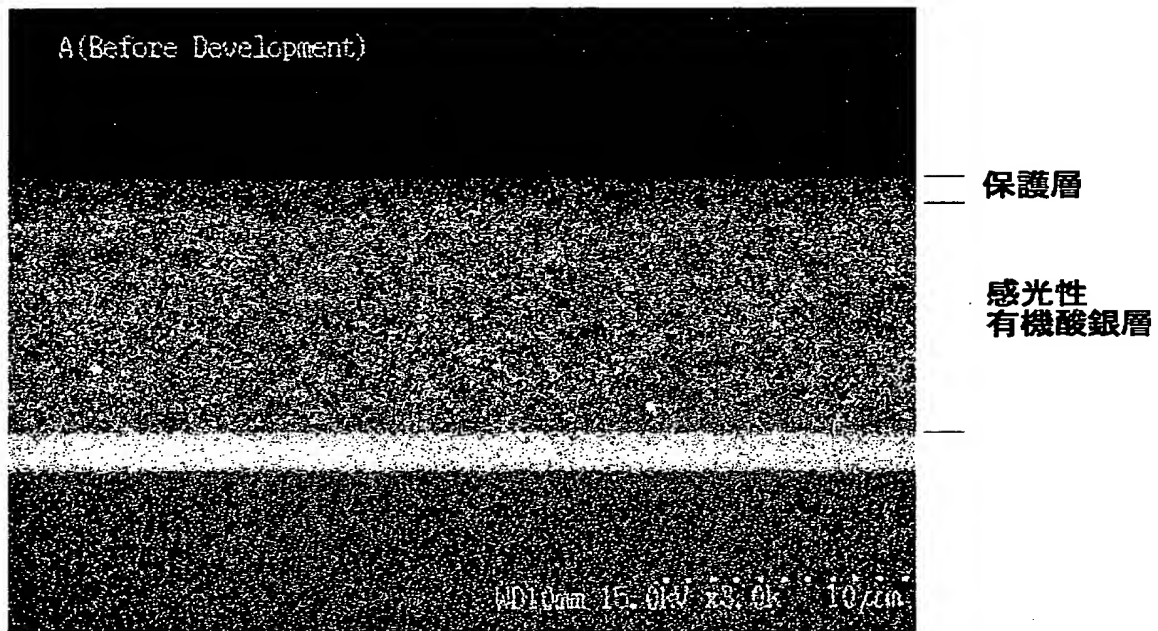


【図 2】

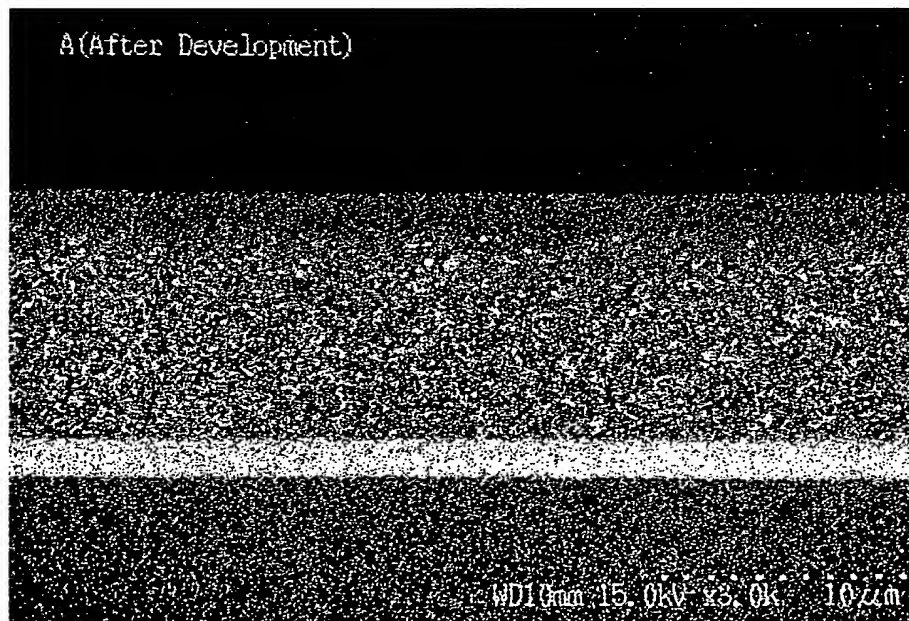




【図3】



【図4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高感度で、保存安定性に優れた熱現像画像記録材料を提供すること、及び、この記録材料を用いる画像形成方法を提供すること。

【解決手段】 有機銀塩、還元剤、および有機バインダーを含む銀供給層と該銀供給層とは異なる感光性ハロゲン化銀を含む感光性層とを支持体上に有し、さらに電子伝達剤を含有する熱現像画像記録材料、及びこの記録材料を、画像露光の後、熱現像し、該感光性層の現像によって銀供給層に画像銀を生成する画像形成方法。

【選択図】 図2

特 2000-081782

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-081782
受付番号	50005022039
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成12年 3月23日

### <認定情報・付加情報>

【提出日】	平成12年 3月17日
-------	-------------

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005201]

1 変更年月日

1990年 8月14日

変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼210番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社